

**UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**

Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche

XXI ciclo

**STRUTTURE CRISTALLINE DI POLIMERI
DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI.
INFLUENZA DEI DIFETTI COSTITUZIONALI E
CONFIGURAZIONALI**

Tutore

Prof. Beniamino Pirozzi

Relatore

Prof. Claudio De Rosa

Candidato

Giovangiuseppe Giusto

Coordinatore

Prof. Aldo Vitagliano

ANNO ACCADEMICO 2005-2008

INDICE

SUMMARY	4
Capitolo 1 I POLIMERI NELLO STATO CRISTALLINO	11
1.1 Introduzione	11
1.2 Costituzione e configurazione dei polimeri cristallini	11
1.3 Conformazione di catene polimeriche nello stato cristallino	18
1.4 Impacchettamento di macromolecole nei cristalli polimerici	22
1.5 Il polimorfismo nei materiali polimerici	25
Riferimenti Bibliografici	27
Capitolo 2 METODOLOGIE SPERIMENTALI E DI CALCOLO	29
2.1 Tecniche sperimentali	29
2.2 Calcolo dell'energia conformazionale	30
2.2.1 La meccanica molecolare	31
2.3 Procedure di calcolo: mappe dell'energia conformazionale, minimizzazioni dell'energia conformazionale e di impacchettamento	33
2.4 Calcolo delle intensità	35
2.5 Obiettivi del lavoro di tesi	36
Riferimenti Bibliografici	39
Capitolo 3 POLIOLEFINE SINDIOTATTICHE DERIVANTI DA MONOMER DIENICI	41
3.1 Il Polibutadiene 1,2 sindiotattico [sPBD12]	49
3.1.1 Lo stato dell'arte	49
3.1.2 Caratterizzazione dei campioni polimerici	50
3.1.3 Quante forme cristalline per l'sPBD12?	54
3.1.4 Studi di folds con rientro adiacente del sPBD12 mediante la meccanica molecolare	59
3.1.4.1 Analisi del modo di impacchettamento	60
3.1.4.2 Folds con rientro adiacente	64

3.2	1,2-poli(<i>E</i>-3-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [sEP3MPD12]	70
3.2.1	Caratterizzazione del campione polimerico	70
3.2.2	Struttura cristallina del sEP3MPD12	78
3.2.3	Difetti di stereoregolarità nella struttura cristallina del sEP3MPD12	88
3.2.4	Determinazione dei coefficienti di espansione termica degli assi <i>a</i> e <i>b</i> della cella elementare	93
3.2.5	Polimorfismo?	96
3.2.6	Conclusioni	97
3.3	Il 1,2-poli(<i>Z</i>-1,3-pentadiene) sindiotattico [sZPPD12]	99
3.3.1	Stato dell'arte	99
3.3.2	Caratterizzazione del campione polimerico	100
3.4	Il 1,2-poli(<i>E</i>-1,3-octadiene) sindiotattico [sEPOD12]	103
3.4.1	Caratterizzazione del campione polimerico	103
3.5	Differenze strutturali fra le poliolefine studiate	106
	Riferimenti Bibliografici	110
Capitolo 4	POLIDIENI DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI	114
4.1	Il <i>cis</i>-1,4-poli(1,3-pentadiene) sindiotattico [scisPPD14]	121
4.1.1	Stato dell'arte	121
4.1.2	Caratterizzazione del campione polimerico	121
4.2	Il <i>cis</i>-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [scisP2MPD14]	126
4.2.1	Stato dell'arte	126
4.2.2	Caratterizzazione dei campioni polimerici	127
4.2.3	Struttura cristallina del scisP2MPD14	135
4.3	Il <i>cis</i>-1,4-poli(1,3-esadiene) isotattico [icisPED14]	140
4.3.1	Caratterizzazione del campione polimerico	140
4.3.2	Struttura cristallina del icisPED14	146
4.3.3	Conclusioni	156

4.4	Il <i>cis</i> -1,4-poli(1,3-octadiene) isotattico [icisPOD14]	158
4.4.1	Caratterizzazione del campione polimerico	158
4.5	Il <i>trans</i> -1,4-poli(2-etil-1,3butadiene) [transP2EtBD14]	162
4.5.1	Caratterizzazione del campione polimerico	162
4.6	Differenze strutturali fra diversi polidieni	165
	Riferimenti Bibliografici	167
	Conclusioni finali	169

Summary

The discovery of new homogeneous catalytic systems based on transition metal complexes and organoaluminium compounds, and the choice of suitable conditions of polymerization, have more recently allowed the synthesis of polymers of 1,3-dienes with a controlled degree of stereoregularity.¹⁻⁹ 1,3-dienes, having two double bonds, can give polymers with 1,4 and 1,2 enchainment. Polymers with 1,2 or 3,4 enchainment are vinyl polymers having an unsaturated lateral group and, if configurationally regular, can be isotactic or syndiotactic. The polymers with 1,4 enchainment give polydienes which possess a double bond in the main chain followed by three simple bonds. The double bond can have *cis* or *trans* configuration. Furthermore, the presence of other potential sites of stereoisomerism on Csp³ carbon atoms can give (di)isotactic and (di)syndiotactic polymers. The polydienes having a regular configuration may be classified as *cis*-tactic and *trans*-tactic polymers independently of the presence of the other centres of stereoisomerism.¹⁰

The aim of this PhD project is the study of the crystal structure and polymorphism of stereoregular polymers deriving from polymerization of 1,3-diene monomers, such as butadiene and its alkyl-derived substitutes, which have thermosetting and/or thermoplastic properties.^{11,12} Specifically, the purpose of this study has been to understand the influence on the crystal structure and polymorphism of the alkyl group's replacement of one or more hydrogen atoms. The alkyl group's substitution of hydrogen atoms can give both destabilizing influence on the same conformations compatible with crystal state, and influence on packing of the chains.

This study has been carried out by the combination of X-ray diffraction and molecular mechanics. Molecular mechanics calculations have been performed both on the isolated chains and on the crystals by the use of various force fields.

In the first part of this PhD thesis, the polyolefins have been reported, while in the second part the polydienes have been reported.

Structural studies have been performed on predominantly syndiotactic samples of poly(α -olefins) of 1,2-poly(1,3-butadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH=CH}_2\text{)]}_n-$ (sPBD12), 1,2-poly(*E*-3-methyl-1,3-pentadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(C(CH}_3\text{)=CH(CH}_3\text{))]}_n-$ (sEP3MPD12), 1,2-poly(*Z*-1,3-pentadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH=CH(CH}_3\text{))]}_n-$ (sZPPD12), 1,2-poly(*E*-1,3-octadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH=CH((CH}_2\text{)}_3\text{(CH}_3\text{))]}_n-$ (sEPOD12), and on stereoregular polydienes such as: syndiotactic *cis*-1,4-poly(1,3-pentadiene) $-\text{[}$

CH₂CH=CHCH(CH₃)_n- (scisPPD14), isotactic *cis*-1,4-poly(1,3-hexadiene) - [CH₂CH=CHCH(CH₂CH₃)_n- (icisPHD14), syndiotactic *cis*-1,4-poly(2-methyl-1,3-pentadiene) -[CH₂C(CH₃)=CHCH(CH₃)_n- (cisP2MPD14), isotactic *cis*-1,4-poly(1,3-octadiene) -[CH₂CH=CHCH((CH₂)₃(CH₃))_n- (icisPOD14), *trans*-1,4-poly(E-ethyl-1,3-butadiene) -[CH₂C(CH₂CH₃)=CHCH₂]_n- (transP2EtBD14).

The polymers were synthesized by Prof. Porri's research group of the "Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano" and Dr Ricci's research group of the "CNR-Istituto per lo Studio delle Macromolecole (ISMAL)" from Milan, using new homogeneous catalytic systems based on transition metal complexes and organoaluminium compounds.

Polyolefins:

As far as sPBD12 is concerned, the crystal structure, mechanics, thermal and optical properties are known.¹³⁻¹⁶ In this project we focused our attention on the possibility of the existence of a new crystal form of the sPBD12 and on studies of adjacent re-entry folds of chains. The hypothesis of the new form of the sPBD12 came from the analysis of conformational energy of the isolated chain.^{12, 17} The energy maps of sPBD12, present an absolute minimum corresponding to *trans*-planar conformation and characteristic of the known form, and two relative minima, very close to the s(2/1)2 symmetry, of slightly higher energy (2.2 kJ · mol⁻¹). Casting of samples with several stereoregularity from several solvents and stretching of films obtaining by casting from xylene and toluene have been performed. All these treatments have produced only the known form of sPBD12 with the chains in the *trans*-planar conformation.^{12, 18}

The mode of packing and the adjacent re-entry folds of chains of syndiotactic sPBD12 have been studied by molecular mechanics calculations with the use of various sets of potential functions.¹⁹ The results of the packing analysis indicate that the crystal grows preferentially along the [100] direction. Models of fold have been built up on an infinite *ab* surface completely covered by adjacent re-entry folds in the (100) and (110) planes. We have taken into account the interactions inside the folded chain and the interactions between the atoms of the folds and the atoms of the closest surrounding chains. The results of energy minimizations show that several almost isoenergetic folds, constituted by four monomeric units, can be realized in the (100) planes, while the fold in the (110) planes has a higher energy. The calculated value of the work of the

fold is in satisfactory agreement with that derived by crystallization kinetics reported in the literature.²⁰

As far as sEP3MPD12 is concerned, the crystal structure has been determined by molecular mechanics and X-ray diffraction.²¹ Molecular mechanics calculations performed on the isolated chain of sEP3MPD12 present a minimum energy corresponding to *trans*-planar conformation.²² Moreover, the value of the *c* axis (5.15 Å), obtained by the fiber spectrum, is compatible with the *tcm* symmetry of the chain. Assuming that the symmetry element of the chain is also crystallographic symmetry elements, the space groups compatible with the symmetry of the chain have been considered, such as *Pmc*2₁, *Pnc*2, *Pccm* e *Pcam*.²³ The internal energy of the crystal has been minimized as a function both of the fractional coordinates of the atoms and of the *a* and *b* axes of the unit cell, with the *c* axis fixed at the experimental value. The best model has been refined in order to fit all the experimental data. The space group is *Pcam*, and the parameters of the unit cell are *a* = 15.4 Å, *b* = 7.45 Å and *c* = 5.15 Å. In order to optimize the agreement between the calculated and experimental profiles, defects of stereoregularity have been considered, introducing various amounts of meso triads in the perfect syndiotactic chain. The thermal expansion coefficients of the *a* and *b* axes have been obtained by X-ray measurements at various temperatures. They are $\lambda a = 1.63 \cdot 10^{-4}$ 1/K e $\lambda b = 3.61 \cdot 10^{-5}$ 1/K, respectively.²¹

With regard to sZPPD12, it has not been possible to determine the crystal structure. That is because it is never successful to have samples with high molecular weight in order to get the oriented fiber, which is very important to study the crystal structures of polymers. Nevertheless, on the base of NMR analysis and calculations of molecular mechanics, Ricci et Al proposed chain models, which previewed a non-uniform helix of the T₂G₂ type as most plausible, although other possibilities such as the (T₆G₂T₂G₂) conformation could not be completely ruled out.²⁴ In order to increase the molecular weight, a random copolymer of the sZPPD12 with a small amount of 1,2-poly(Z-4-methyl-1,3-pentadiene) has been synthesized. The structure of 1,2-poly(Z-4-methyl-1,3-pentadiene) is known²⁵ and, likewise to the sZPPD12, it contains chain with a conformation T₆G₂T₂G₂ type. We tried to obtain the X-ray fiber diffraction pattern, for stretching the extruded sample by syringe, film from casting or compression-moulded film. In any case the copolymer resulted as being non-oriented.

As far as sEPOD12 is concerned, the polymer characterization by X-ray and DSC showed an amorphous prepared sample. Probably the presence of the big lateral group

destabilizes the packing of the chains and it doesn't permit the crystallization of the polymer.

At the end of the study on polyolefins, the crystal structures of sEP3MPD, sPBD12, syndiotactic 1,2-poly(*E*-1,3-pentadiene)²⁶ and syndiotactic 3,4-poly(2-methyl-1,3-pentadiene)²⁷ have been compared.²² All these polymers crystallize with an orthorhombic unit cell in the *Pcam* space group with chains having *tcm* symmetry. This study has allowed us to understand that the substitution of the alkyl groups affects, above all, the dimensions of the cell, which depend on steric effects, repulsive intermolecular interactions and packing of the chains. Extending the comparison to sEPOD12, the substitution of a hydrogen atom of the side group of sPBD12 with a butyl group prevent totally the crystallization because of sterical hindrance.

Polydienes:

As far as studied syndiotactic polydienes (scisPPD14^{28, 29} and scisP2MPD14) are concerned, the crystal structures have not been possible to determine. That is because it is never successful to have samples with high molecular weight in order to get the oriented fibers, which are very important to study the crystal structures of polymers. In particular, as far as scisPPD14 is concerned, we have tried to obtain the X-ray fiber diffraction pattern, for stretching the sample by dynamometric system directly under the synchrotron light at -20°C, -40°C and -60°C. This system, thanks to the high energy of the synchrotron light, allows to analyze the structural changes that happened during the deformation in real time. In all tests carried out the scisPPD14 was always non-oriented up to the break.

Concerning scisP2MPD14, molecular mechanics calculations have been performed on the isolated chain. The energy map presents two minima, the deeper one corresponding to a conformation having the internal parameters similar to those of a *tc* polymer chain.

As far as icisPHD14 is concerned, the crystal structure of isotactic cis-1,4-poly(1,3-hexadiene) has been determined through a combination of X-ray diffraction analysis and molecular mechanics.³⁰ Two reasonable values for unit cell parameters were obtained from the fiber spectrum of a well-oriented sample. Energy maps performed on a molecular model of the polymer chain yielded an absolute minimum corresponding to a conformation having the internal parameters similar to those of an *s*(2/1) helical polymer chain. The determination of the crystal structure was carried out

by energy minimizations of initial structural models obtained using the orthorhombic and monoclinic unit cells derived from the fiber spectrum. The orthorhombic and monoclinic space groups in which the 2_1 symmetry element of the chain is also a crystallographic symmetry element have been taken into account. They are $P2_1$, $P2_122_1$, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $Pmn2_1$, $Pna2_1$.²³ The internal energy of the crystal has been minimized as a function both of the fractional coordinates of the atoms and the symmetry elements of space groups, under the constraints of the experimental unit cell parameters (a and b axes), with the c axis fixed at the experimental value. Packing energy minimizations performed unequivocally indicated that the best mode of packing is obtained for a crystal structure characterized by a unit cell with parameters $a = 8.98 \text{ \AA}$, $b = 7.82 \text{ \AA}$, and $c = 8.10 \text{ \AA}$ in the $P2_12_12_1$ space group. The calculated powder and fiber spectra of this structural model are in very good agreement with the experimental spectra.³⁰

As far as the last two Polydienes studied (icisPOD14 and transP2EtBD14) are concerned, the characterizations of the polymers by X-ray and DSC have showed amorphous as prepared samples. Probably, the presence of the big lateral group destabilizes the packing of the chains and it doesn't permit the crystallization of the polymers.

Of the studied polydienes only the crystalline structure of the icisPHD14 has been completed. It has been compared with the isotactic *cis*-1,4-poly(1,3-pentadiene) [icisPPD14].³⁰ The icisPHD14 differs from the icisPPD14 for the substitution in the side group of an ethyl group with a methyl one. Both the polymers crystallize in the $P2_12_12_1$ space group with chains in helical conformation $s(2/1)$ and orthorhombic cells. The values of the c axes of the cells of the two polymers are very similar, while the tallest value of b of the icisPHD14 is due both to the greater sterical hindrance of the side group and to the alignment of the chains in layers long b . Moreover, in the icis14PHD crystal structure, the chains are more aligned along the layers and can therefore pack better along the a direction, leading to a shorter a axis. Extending the comparison to the icisPOD14, one can say that the substitution of the methyl group of the icisPPD14 with a butyl group totally prevents the crystallization because of sterical hindrance.

In conclusion, we can affirm that molecular mechanics has had a fundamental role in this PhD project. Its importance gains value also thanks to the availability of various force fields, which have been used in the energy minimizations both on isolated chains and on the crystal. Thanks to it models of folds with adjacent re-entry for the sPBD12

and the involved energies have been studied, and their values are in satisfactory agreement with the experimental data.

The molecular mechanics, together with X-ray diffraction, has allowed us to determine the crystal structure of the icisPHD14 and the sEP3MPD12. This has also been possible thanks to opportune assumptions of symmetry founded on analogies with polymers having similar constitution and configuration.

Moreover, molecular mechanics has allowed us to study the influence that the substitution of one or more hydrogen atoms of 1,3-butadiene has on an alkyl group. Such a study has allowed us to understand that generally a little bulky alkyl groups provokes, both in the polyolefins and in the polydienes, variations of the dimensions of the cells leaving the conformations of the chains and the space groups unchanged. Contrarily very bulky alkyl groups have a destabilizing influence on the chain conformation and on its packing, completely preventing crystallization.

BIBLIOGRAPHY

1. H. Ashitaka, K. Inaishi, H. Ueno, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 21, 1973, **1983**.
2. H. Sun, F Wang, *Acta Polym. Sinica* 2, 145, **1988**.
3. A. Zambelli, P. Ammendola, A. Proto, *Macromolecules* 22, 2126, **1989**.
4. G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso, L. Porri, *J. Organomet. Chem.* 451, 67, **1993**.
5. G. Ricci, S. Italia, L. Porri, *Macromolecules* 27, 868, **1994**.
6. G. Ricci, L. Porri, A. Giarrusso, *Macromol. Symp.* 89, 383, **1995**.
7. G. Ricci, M. Battistella, L. Porri, *Macromolecules* 34, 5766, **2001**.
8. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 922 **2002**.
9. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano, *Polymer*, , 45, 2871, **2004**.
10. A. F. Halasa, M. Massiein. In *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., edited by J. I. Kroschwitz John Wiley and sons, New York, Vol. 8, **1989**.
11. D. P. Tate, T.W. Bethea. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, edited by H. F. Mark, et al., 2d ed. John Wiley and sons, New York, Vol. 2, **1989**.
12. C. De Rosa, Gong Zhì, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules*, 18, 2328, **1985**.
13. N. K. Kalfoglou and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2481, **1970**.
14. Y. Obata, C. Tosaki, and M. Ikeyama, *Polym. J.*, 7, 207, **1975**.
15. Y. Obata, C. Homma, C. Tosaki, and N. Shiraishi, *Polym. J.*, 7, 217, **1975**.
16. Y. Obata, C. Homma, C. Tosaki, *Polym. J.*, 7, 312, **1975**.
17. R. Napolitano, B. Pirozzi. *Macromol. Theory Simul.*, 8, 15-25, **1999**.
18. G. Natta, P. Corradini. *J. Polym. Sci.* 20, 251, **1956**.
19. R. Napolitano, B. Pirozzi. *Macromol. Theory Simul.*, 16, 158, **2007**.
20. F. Bertini, M. Canetti, G. Ricci, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 1680, **2004**.

21. B. Pirozzi, R. Napolitano, G. Giusto, S. Esposito, G. Ricci. *Macromolecules*, **40**, 8962, **2007**.
22. B. Pirozzi, R. Napolitano, S. Esposito, *Macromol. Theory Simul*, **13**, 679, **2004**.
23. T. Hahn, Ed. *International Tables for Crystallography*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **2002**.
24. G. Ricci, E. Alberti, L. Zetta, T. Motta, F. Bertini, R. Mendichi, P. Arosio, A. Famulari, S. V. Meille, *Macromolecules* , **38**, 8353, **2005**.
25. A. Immirzi, C. Tedesco, S. V. Meille, A. Formulari, S. van Smaalen, *Macromolecules*, **36**, 3666, **2003**.
26. G. Ricci, T. Motta, A. Boglia, E. Alberti, L. Zetta, F. Bestini, P. Arosio, A. Famulari, S. V. Meille, *Macromolecules*, **38**, 8345, **2005**.
27. B. Pirozzi, R. Napolitano, V. Petraccone, S. Esposito, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1343, **2004**.
28. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, G. Allegra, *Makromol Chem.*, **51**, 229 **1962**.
29. R. Napolitano, *Makromol Chem.*, **191**, 2345 **1990**.
30. B. Pirozzi, R. Napolitano, G. Giusto. *Macromol. Chem. And Phy*, **209**, 1012, **2008**.

CAPITOLO 1

I POLIMERI NELLO STATO CRISTALLINO

1.1 Introduzione

Molte delle proprietà dei materiali polimerici derivano dal loro elevato peso molecolare, cioè dall'essere costituiti da un lungo concatenamento di atomi.

Le proprietà chimico-fisiche di un polimero dipendono non solo dalla struttura *primaria*, cioè da come gli atomi sono legati per formare le catene, ma anche dal modo in cui le catene si dispongono nello spazio, stabilendo tra di esse delle interazioni reciproche.

Tali interazioni sono ottimizzate quando le catene formano una fase cristallina, che per definizione è caratterizzata da ordine a lungo raggio. Quando ciò si verifica, a partire da un'unità strutturale, la cella, è possibile ricostruire l'intero cristallo tramite operazioni di traslazione lungo le tre direzioni dello spazio.

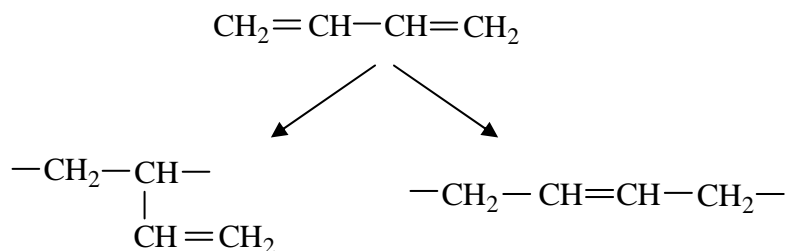
Lo stato cristallino è quindi caratterizzato dalla presenza di ordine tridimensionale.

1.2 Costituzione e configurazione dei polimeri cristallini

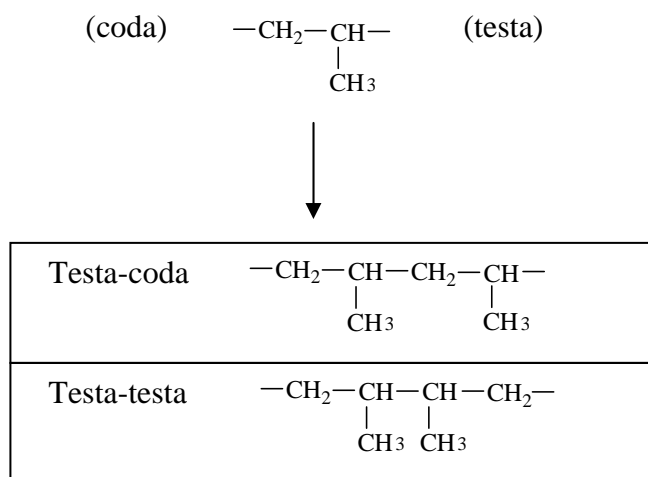
È ben noto che i requisiti generali per cui un polimero possa cristallizzare sono la regolarità costituzionale e configurazionale di lunghe sequenze di unità monomeriche.^{1,2} Questo implica che, per lunghe sequenze di monomeri polimerizzati, tutte le unità ripetenti hanno la stessa struttura chimica. Inoltre, qualora un'unità monomerica può assumere differenti configurazioni, la successione delle configurazioni deve essere regolare.

La regolarità costituzionale implica che le molecole di cui sono costituite le catene polimeriche possono essere descritte tramite un'unica specie di unità costituzionale, in un singolo arrangiamento sequenziale.³

Spesso da un unico monomero si possono ottenere due o più unità costituzionali come, per esempio, nel caso del butadiene che può dar luogo a due unità costituzionali diverse:

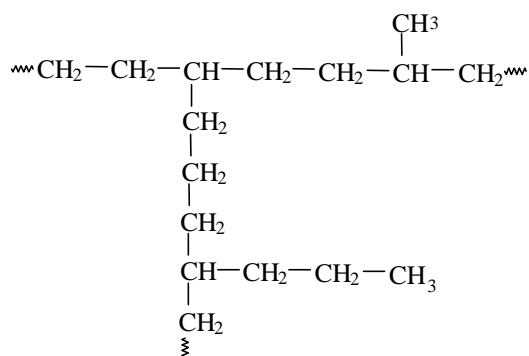


Affinché un polimero sia regolare è necessario che la polimerizzazione porti alla formazione di un'unica unità costituzionale. Questo però non è sufficiente, in quanto è necessario che sia regolare anche l'orientamento di tali unità all'interno della catena. Infatti, un monomero vinilico, quale per esempio il propilene, può avere due diversi orientamenti nella catena. Di seguito sono riportati due diversi orientamenti:

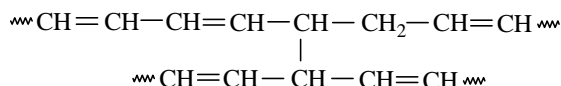


Per i polimeri vinilici regolari del tipo testa-coda, un diverso orientamento di un'unità monomerica, del tipo per esempio testa-testa, rappresenta un difetto costituzionale.

Un altro tipo di difetto chimico è dovuto alle ramificazioni, che porta alla formazione di catene laterali più o meno lunghe, come mostrato di seguito:

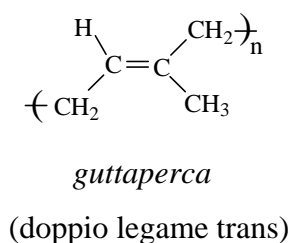
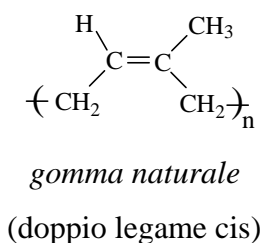


Si possono anche avere dei legami chimici tra due catene (legami a ponte):



I legami a ponte creano delle particolari proprietà meccaniche. L'elasticità nella gomma, per esempio, è dovuta proprio alla presenza di tali legami.

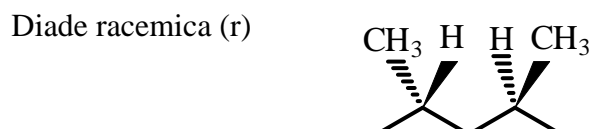
Se non vi sono difetti costituzionali si dice che la catena è regolare. Ma la regolarità non è sufficiente a garantire l'ordine tridimensionale e quindi la cristallinità di un polimero. Bisogna che vi sia ordine anche nella successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari della catena; bisogna cioè che vi sia *stereoregolarità*. Infatti, le unità possono avere la stessa costituzione e lo stesso orientamento all'interno della catena, ma differire nella cosiddetta configurazione o disposizione relativa degli atomi nello spazio. Infatti, ogni qualvolta si ha lungo la catena un doppio legame, si possono avere due diverse configurazioni, che determinano la regolarità configurazionale del polimero stesso. I due poliisoprene presenti in natura, per esempio, si differenziano per la configurazione del doppio legame della catena.



Analogamente, quando lungo la catena vi sono atomi di carbonio asimmetrici, il polimero può essere caratterizzato da un maggiore o minore grado di regolarità stereochimica.

La presenza di atomi di carbonio asimmetrici è diffusissima nei polimeri naturali. Per tali polimeri la configurazione degli atomi di carbonio è univocamente determinata. Anche per i polimeri sintetici è oggi possibile ottenere regolarità chimica e stereochimica. Facendo riferimento ai polimeri vinilici, per ogni coppia di unità monomeriche adiacenti (*diade*), si possono avere due diverse configurazioni relative degli atomi di carbonio terziari. Se tali atomi hanno la stessa configurazione la diade viene detta *meso* (*m*), se le configurazioni relative sono opposte la diade viene detta

racemica (*r*). Di seguito sono mostrate le due possibili diadi per un polimero a costituzione regolare del propilene:



Un polimero viene detto isotattico se le diadi sono per la maggior parte meso; viceversa viene detto sindiotattico se le diadi sono per la maggior parte racemiche. Se invece non vi è nessuna prevalenza, ma vi è una distribuzione statistica di diadi diverse, allora si dice che il polimero è atattico. A questo punto è facile comprendere che una diade meso rappresenta un difetto stereochimico per un polimero sindiotattico, mentre una diade racemica rappresenta un difetto per un polimero isotattico.

Un modo utile di classificare le possibili configurazioni è associato con la chiralità dei legami chimici piuttosto che degli atomi.¹ Siano l_1 e l_2 due legami adiacenti ad un atomo di carbonio C_i , che porta due differenti sostituenti R_1 e R_2 (figura 1.1). I due legami l_1 e l_2 sono chirali anche se l'atomo C_i non è asimmetrico. Un legame adiacente ad un centro di stereoisomeria C_i lungo una catena $C_{i-1}-C_i-C_{i+1}$ è definito con il segno (+) quando, guardando lungo il legame $C_{i-1}-C_i$ o $C_{i+1}-C_i$, vediamo i sostituenti R_1 , R_2 , C_{i+1} o R_1 , R_2 , C_{i-1} succedersi l'un l'altro in senso orario,¹ con la convenzione che R_1 è più ingombrante di R_2 .⁴ (figura 1.1). Se questi sostituenti si succedono l'un l'altro in senso antiorario, il legame è definito con il segno (-).¹ È evidente dalla figura 1.1 che se il legame l_1 ha carattere (+) rispetto al centro di stereoisomeria C_i , l_2 deve avere carattere (-) e viceversa.

Due unità monomeriche hanno la stessa configurazione se i legami adiacenti ai centri di stereoisomeria tetraedrici sono caratterizzati dallo stesso carattere (+) e (-); essi sono enantiomorfi se i segni (+) e (-) sono invertiti (figura 1.2a).¹ La stereoregolarità di una catena polimerica implica una successione regolare di coppie di legami (+) e (-).

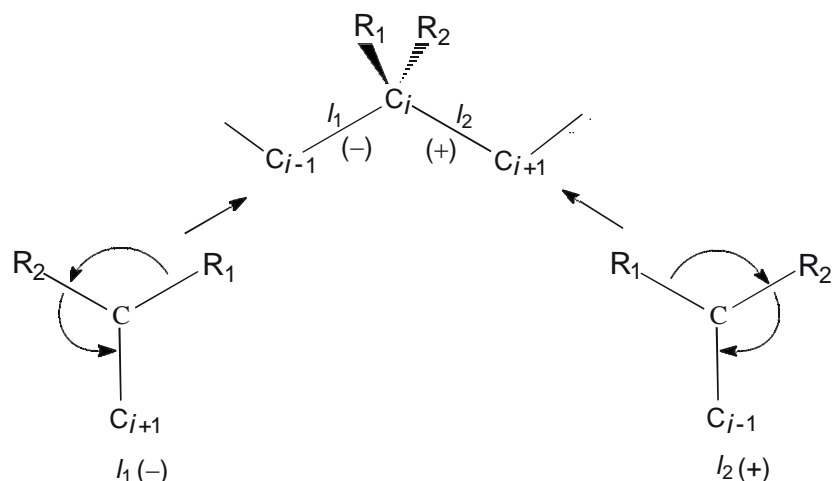


Figura 1.1. Definizioni dei legami (+) e (-) adiacenti ad un centro di stereoisomeria tetraedrico.

Polimeri isotattici sono caratterizzati da un concatenamento regolare di unità monomeriche aventi la stessa configurazione, quindi da una successione regolare di legami (+) e (-) (figura 1.2b). Polimeri sindiotattici sono caratterizzati da un concatenamento regolare di unità monomeriche aventi alternativamente configurazioni enantiomorfe, che produce coppie di legami adiacenti aventi lo stesso segno (figura 1.2c).¹

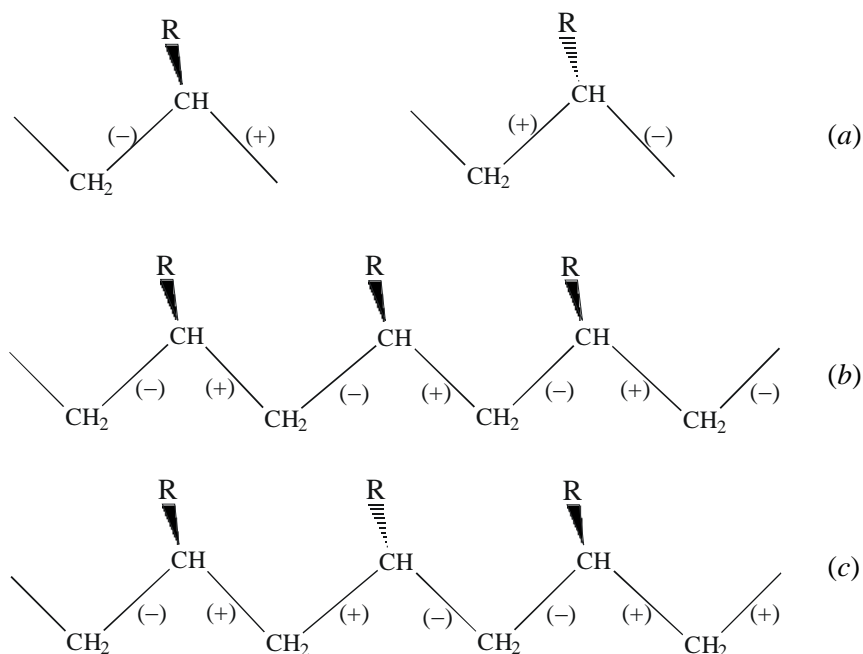


Figura 1.2. (a) Unità viniliche con configurazioni enantiomorfe e sequenze di legami (+) e (-) in polimeri (b) isotattici e (c) sindiotattici.

Sebbene le definizioni di polimero isotattico, sindiotattico e atattico, siano ben definite in termini di successioni di diadi *meso* (*m*) e *racemo* (*r*),⁵ in accordo alle regole Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC), il simbolismo (+) e (-) dei legami permette il facile trattamento delle possibili configurazioni in casi di ogni complessità.¹ Il carattere (+) o (-) dei legami in una catena polimerica è strettamente relazionata alla accessibilità delle conformazioni *gauche*⁺ o *gauche*⁻ dei legami e, quindi, alla formazione delle conformazioni elicoidali destra o sinistra.¹

Quando una unità monomerica contiene più di un centro di stereoisomeria tetraedrico, la configurazione relativa dei centri deve essere definita. Nel caso di due centri di stereoisomeria adiacenti, per esempio, -CHA-CHB-, con A≠B, due segni configurazionali possono essere assegnati ai legami che connettono i centri (figura 1.3a). Le coppie (+, +) o (-, -) definiscono la configurazione relativa *threo*, mentre le coppie (-, +) o (+, -) definiscono la configurazione relativa *erythro*¹ (figura 1.3a). Polimeri stereoregolari del tipo -(CHA-CHB)_n-, possono essere ditattici.⁶ Una successione alternata regolare di legami (+, +) e (-, -) corrisponde ad un polimero *threo* diisotattico, la successione regolare di legami (+, -) corrisponde ad un polimero *erythro* diisotattico, e la successione ...(-, -)(+, -)(+, +)(-, +)... corrisponde al polimero disindiotattico (figura 1.3b).^{5,6}

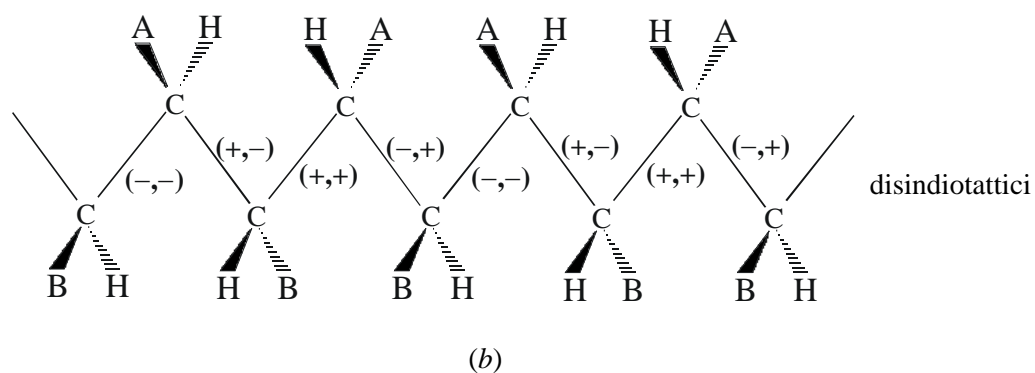
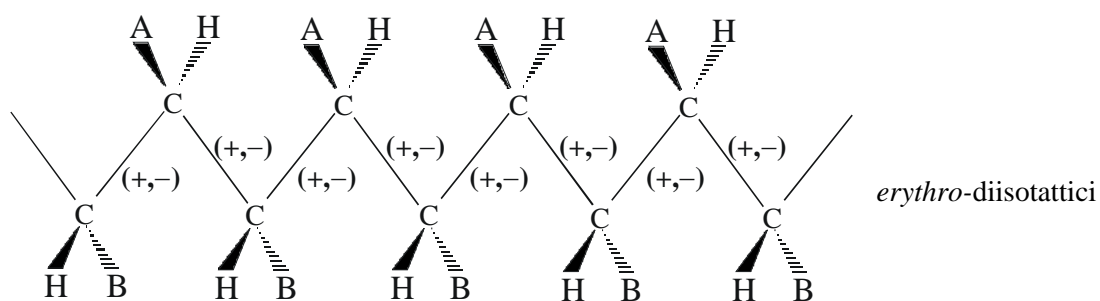
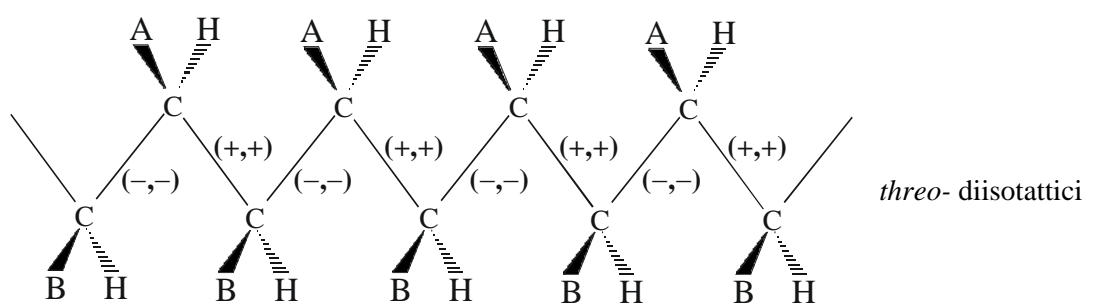
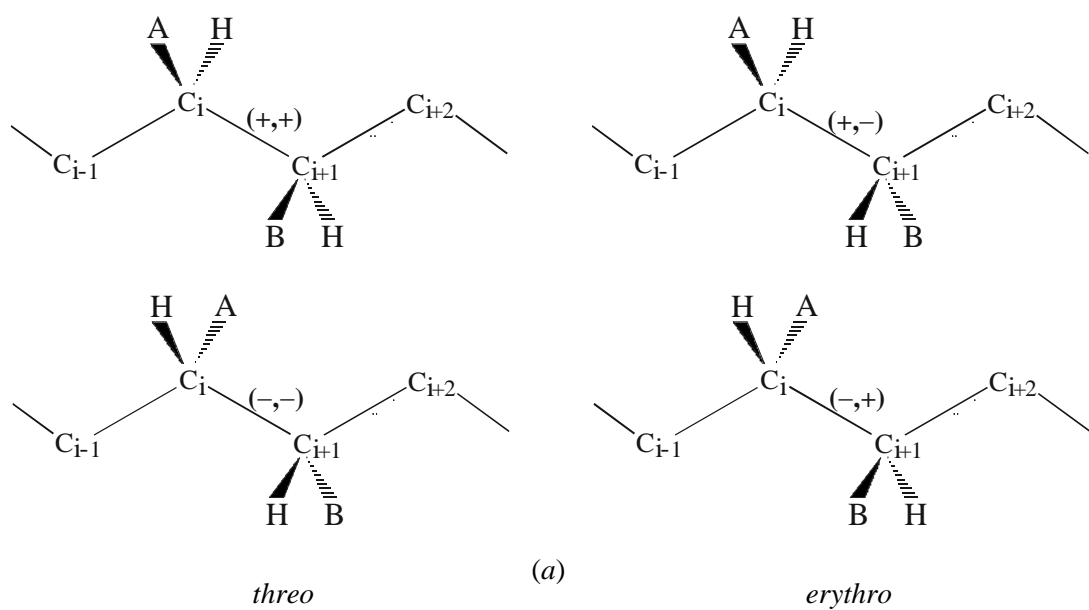


Figura 1.3. (a) Configurazioni relative *threo* e *erythro* e (b) successioni dei legami (+) e (-) nei polimeri *threo*- diisotattici, *erythro*-diisotattici, e disindiotattici.

1.3 Conformazione di catene polimeriche nello stato cristallino

Per conformazione si intende la disposizione degli atomi nello spazio ottenuta tramite rotazione intorno ai legami singoli.

La conformazione assunta dalle catene polimeriche nello stato cristallino dipende dalla configurazione dei centri di stereoisomeria presenti lungo le catene ed è definito da due principi base.^{1,2,7-9.}

Principio di equivalenza: “La conformazione di una catena polimerica nello stato cristallino è definita da una successione di unità strutturali equivalenti che occupano posizioni geometricamente (non necessariamente cristallograficamente) equivalenti rispetto all’asse di catena.” L’asse di catena è parallelo ad un asse cristallografico del cristallo. Tali unità strutturali coincidono spesso con l’unità monomerica, oppure in casi più rari con metà o con due unità monomeriche. In questo modo singole parti della catena occupano posizioni equivalenti, così come accade per le molecole piccole allo stato cristallino. Affinché vi sia una struttura periodica rispetto all’asse di catena è necessario non solo che le unità strutturali siano chimicamente e stericamente uguali, ma anche che sia uguale la loro conformazione. Questo significa che, quando le catene sono allo stato cristallino, si ha una successione periodica dei valori assunti dagli angoli torsionali e quindi, in definitiva, una conformazione regolare.¹

Principio della minima energia interna conformazionale: “La conformazione di una catena polimerica nel cristallo corrisponde ad uno dei minimi dell’energia interna conformazionale di una catena isolata soggetta ai vincoli imposti dal principio di equivalenza”. Sulla base di questo principio è possibile prevedere la conformazione assunta da un polimero nel cristallo, calcolando l’energia conformazionale di una catena isolata soggetta alle restrizioni imposte dal principio di equivalenza. I minimi energetici che si trovano attraverso calcoli di questo tipo corrispondono molto spesso a conformazioni realmente assunte dalle catene nello stato cristallino. In questo modo è possibile per esempio trovare che la conformazione assunta dal polipropilene isotattico è quella di un’elica ternaria, così come per il polipropilene sindiotattico si trovano due possibili conformazioni (elicoideale e *trans* planare). In quest’ultimo caso le due conformazioni di minima energia sono state prima trovate attraverso i calcoli di energia conformazionale e poi confermate sperimentalmente.¹⁰

La necessaria equivalenza geometrica di unità strutturali lungo un asse permette di definire i possibili tipi di simmetrie geometriche che una macromolecola lineare può

raggiungere nello stato cristallino. La conformazione di una macromolecola è generalmente definita dalla sua simmetria e, precisamente, dai gruppi di simmetria di ripetizione lineari.^{1,5,11} Tredici gruppi di ripetizione lineari sono stati definiti.¹ I possibili elementi di simmetria per una conformazione di catena devono essere compatibili con la costituzione e configurazione chimica. Per esempio, gli elementi di simmetria *screw* (*s*) e piano *glide* (*c*) corrispondenti ai gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)$, $s(M/N)2$, tc , e tcm sono i soli possibili per i polimeri vinilici.¹² La ripetizione *screw* di M unità strutturali in N giri dell'elica è caratterizzata da una rotazione di $t = 2\pi(N/M)$ (unità *twist*) intorno all'asse di catena (*c*) e da una traslazione $h = c/M$ (unità *height*) lungo l'asse di catena. La simmetria di catena $s(M/N)$ è compatibile solo con la configurazione isotattica, mentre le simmetrie di ripetizione lineari $s(M/N)2$, tc , e tcm sono compatibili solo con la configurazione sindiotattica.¹

I polimeri che mostrano modificazioni mesomorfe cristalline, caratterizzate da catene in conformazioni disordinate, sono eccezioni al principio di equivalenza.

Una volta assegnata la simmetria della catena di un polimero cristallino avente una configurazione regolare, la reale conformazione assunta dalla catena è determinata da fattori energetici, come definito dal principio della minima energia interna conformazionale. In molecole sature, conformazioni *trans* e *gauche* dei legami sono favorite.¹³ Deviazioni da queste conformazioni possono essere indotte da interazioni intramolecolari tra gli atomi dei dintorni, con i gruppi laterali come ad esempio in polimeri isotattici. Gli effetti di impacchettamento generalmente non influenzano la conformazione delle catene purché l'energia conformazionale della catena isolata corrisponda ad un profondo minimo energetico.

Quando le differenze energetiche tra differenti conformazioni di una catena isolata sono basse, le interazioni intermolecolari possono influenzare la scelta della conformazione nel cristallo.

Le conformazioni elicoidali trovate nei cristalli di polimeri isotattici possono essere facilmente spiegate dall'applicazione di questi principi. Nel caso del polipropilene isotattico (iPP), la configurazione corrisponde ad una successione alternata di legami (+) e (-) (figura 1.4a). Se θ_1 e θ_2 sono gli angoli di torsione di due legami successivi della catena, il principio di equivalenza impone che unità monomeriche successive assumono conformazioni equivalenti nello stato cristallino e quindi legami successivi assumono gli stessi angoli di torsione θ_1 e θ_2 .

In accordo a quanto detto precedentemente, gli angoli di torsione θ_1 e θ_2 tendono ad essere *trans* (T) o *gauche* (G). Le interazioni intramolecolari impongono alcuni vincoli ben definiti;¹ in particolare, i legami (+) tendono ad assumere solo conformazioni G^+ o T, mentre i legami (-) tendono ad assumere solo conformazioni G^- o T. In ogni caso, i legami G^+ non possono essere seguiti da legami G^- , e le coppie degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 adiacenti all'atomo di carbonio metilenico non possono essere TT per un polimero isotattico e non possono essere TG o GT per un polimero sindiotattico. Queste condizioni impongono che le sole possibili conformazioni per il polipropilene isotattico sono $(TG^-)_n$ e $(G^+T)_n$, corrispondenti rispettivamente a conformazioni elicoidali “threefold” destra e sinistra.¹⁴

Nel caso del polipropilene sindiotattico (sPP), la configurazione corrisponde ad una successione alternata di coppie di legami (+), (+) e (-), (-) (figura 1,4b). Se θ_1 e θ_2 sono gli angoli di torsione di due legami successivi della catena, il principio di equivalenza impone che le sole possibili successioni degli angoli di torsione sono quelle mostrate in figura 2.4b, $\dots\theta_1\cdot\theta_1\mid\theta_2\cdot\theta_2\mid\theta_1\cdot\theta_1\mid\theta_2\cdot\theta_2\dots$, $\dots\theta_1\cdot\theta_2\mid-\theta_1\cdot-\theta_2\mid\theta_1\cdot\theta_2\mid-\theta_1\cdot-\theta_2\dots$, e $\dots\theta_1\cdot\theta_1\mid-\theta_1\cdot-\theta_1\mid\theta_1\cdot\theta_1\mid-\theta_1\cdot-\theta_1\dots$, corrispondenti, rispettivamente alle simmetrie $s(M/N)2$, tc , e tc_m (i punti e le barre verticali indicano, rispettivamente, la posizione dei gruppi CH_2 e CH). Nella simmetria $s(M/N)2$ due unità monomeriche successive sono collegate da assi di rotazione “twofold” perpendicolari all'asse di catena e centrati sugli atomi di carbonio metilenici. In accordo al principio della minima energia interna conformazionale, le possibili conformazioni sono $(TTG^+G^+)_n$ e $(G^-G^-TT)_n$, corrispondenti rispettivamente a conformazioni elicali “twofold” destra e sinistra, trovate nei cristalli delle forme polimorfe più stabili del sPP,^{15, 16} e $(TTTT)_n$, corrispondente alla conformazione *trans* planare.^{17, 18} Nelle simmetrie tc e tc_m due unità monomeriche successive sono collegate da un piano *glide* parallelo all'asse di catena, in modo che gli angoli di torsione θ_1 e θ_2 in due unità monomeriche successive hanno valori opposti.

Quando un piano *mirror* perpendicolare all'asse di catena, che attraversa un atomo di carbonio di un metino, è anche presente (simmetria tc_m), $\theta_2 = \theta_1$. Siccome le successioni G^+G^- e TG sono proibite, il principio della minima energia interna conformazionale impone che, per le simmetrie tc e tc_m , la sola conformazione possibile è $(TTTT)_n$, corrispondente alla conformazione *trans* planare completamente estesa (figura 1.4b).

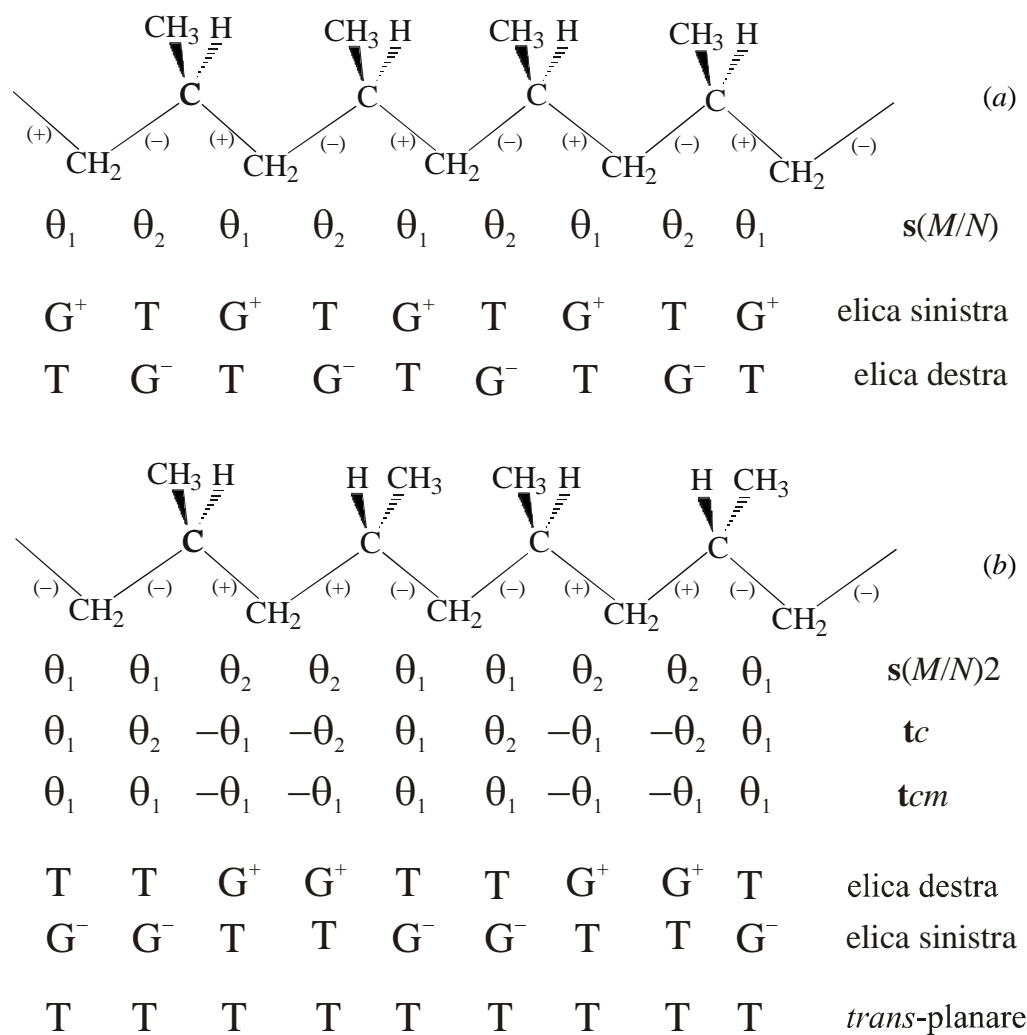


Figura 1.4. Simmetrie di ripetizione lineari, in accordo al principio di equivalenza, e le corrispondenti possibili conformazioni, in accordo al principio della minima energia conformazionale per il polipropilene isotattico (a) e sindiotattico (b) (T = *trans*, G = *gauche*).

1.4 Impacchettamento di macromolecole nei cristalli polimerici

Il principio di equivalenza e il principio della minima energia interna conformazionale permettono di stabilire la conformazione assunta da una catena di polimero stereoregolare nello stato cristallino. Le regole generali riguardanti il modo di impacchettamento dei polimeri nei cristalli sono già stati descritti da Corradini.¹ Quando interazioni elettrostatiche non forti sono presenti, i cristalli polimerici sono generalmente costruiti secondo il *principio del vicino impacchettamento*,¹⁹ che stabilisce che *l'impacchettamento delle molecole nei cristalli è dominato dalla condizione che la distanza più vicina tra atomi non legati è definita dai loro raggi di van der Waals*. Kitajgorodskij ha mostrato che, per composti organici a basso peso molecolare, il vicino impacchettamento corrisponde al minimo libero energetico, cioè, la struttura cristallina di una molecola corrisponde ad uno dei minimi dell'energia di una superficie multidimensionale.¹⁹

Il principio del vicino impacchettamento implica che i minimi energetici sono vicini ai minimi di un volume superficiale multidimensionale, provvisto che le distanze tra gli atomi confinanti di differenti molecole sono non più basse delle distanze di van der Waals.

Oltre ai fattori energetici, definiti dal principio del vicino impacchettamento, anche i fattori entropici intervengono nel determinare il modo secondo cui le molecole si impacchettano. Una molecola tende a mantenere parte dei suoi elementi di simmetria nel cristallo, provvisto che questo non causi una grossa perdita di densità. In una posizione più simmetrica una molecola ha una più grande libertà vibrazionale, cioè la struttura corrisponde ad un minimo energetico più ampio.¹⁹

Nel caso dei polimeri l'applicazione del principio del vicino impacchettamento è più semplice che nel caso dei composti a basso peso molecolare perché, la conformazione nota della catena permette di determinare la struttura lungo la direzione corrispondente all'asse di catena.¹ In ogni caso, se gli elementi di simmetria delle catene sono compatibili col cristallo, essi sono generalmente mantenuti nel reticolo cristallino, cosicché il problema è piuttosto semplificato. In questo caso, in verità, atomi geometricamente equivalenti appartenenti a differenti unità strutturali della stessa catena possono assumere posizioni equivalenti rispetto ai corrispondenti atomi delle catene vicine, cioè, essi divengono cristallograficamente equivalenti.¹ In conformità a questi

principi, che partono dalla configurazione e dalla conformazione delle catene, è possibile predire teoricamente il modo di impacchettamento dei polimeri.¹

I principi generali, che regolano la conformazione e il modo di impacchettamento delle macromolecole, sono molto utili e validi nella descrizione di strutture ideali, ordinate, dove le catene aventi costituzione, configurazione e conformazione regolari impacchettano secondo un certo gruppo spaziale. Nella descrizione di queste strutture ideali questi principi sono stati considerati per lungo tempo come i principi base della cristallografia dei polimeri:

1. un polimero cristallino deve essere stereo regolare;
2. le catene devono essere parallele;
3. la simmetria della catena tende ad essere mantenuta nel reticolo cristallino, e la simmetria locale diviene simmetria cristallografica.

Sono però possibili delle eccezioni a questi principi. Tali eccezioni si verificano, per esempio, per quei polimeri in cui si ha isomorfismo delle unità monomeriche che hanno differente costituzione o configurazione. È il caso, per esempio, di quei copolimeri per i quali, pur non essendoci regolarità costituzionale, la presenza delle unità comonomeriche lascia approssimativamente invariata la forma della catena nello stato cristallino. Per esempio, questo si verifica per i copolimeri isotattici del butene con 3-metilbutene e dello stirene con *o*-fluorostirene, che sono cristallini nell'intero intervallo di composizione.¹ L'isomorfismo di unità comonomeriche avviene anche in copolimeri dell'acetaldeide e *n*-butiraldeide, che sono cristallini in tutto l'intervallo di composizione.²⁰ Analogo isomorfismo di unità comonomeriche è stato osservato nei copolimeri del *trans*-1,4-butadiene con il 1,3-pentadiene.²¹ Questi esempi indicano che la necessità della regolarità della configurazione chimica (stereoregolarità) è più restrittiva di quella concernente la regolarità nella costituzione chimica affinché un polimero possa cristallizzare.¹ In ogni caso è stato chiarito che anche polimeri stereoirregolari o caratterizzati da una conformazione disordinata possono cristallizzare.

I difetti conformazionali possono formarsi durante il processo di cristallizzazione in dipendenza di parametri quali, per esempio, la temperatura, la pressione, la concentrazione del solvente e il peso molecolare. Durante il processo di cristallizzazione, segmenti di catena conformazionalmente flessibili si avvicinano e formano agglomerati di catene parallele da cui si originano domini ordinati, detti cristalliti. La loro interconnessione è assicurata dal fatto che ogni catena prende parte alla formazione di più cristalliti. In ogni cristallita esiste ordine tridimensionale, mentre

nello spazio tra i cristalliti non vi è periodicità tridimensionale, ma una matrice amorfa costituita da materiale disordinato, che può essere descritto come un agglomerato di catene conformazionalmente disordinate e sottoraffreddate.²² Altri difetti conformazionali possono essere indotti dall'esistenza di difetti chimici e/o stereochimici. Tali difetti modificano la conformazione localmente, generando dei cambiamenti nella forma della catena che possono essere più o meno compatibili con lo stato cristallino. In questi casi l'ordine tridimensionale a lungo raggio può essere mantenuto anche quando è presente il disordine nella conformazione della catena polimerica. Al limite, se i difetti chimici e stereochimici sono numerosi, la catena non può assumere una conformazione regolare e quindi la cristallizzazione è impedita.

Queste modificazioni disordinate possono, in ogni caso, essere ben studiate, e la natura e l'ammontare del disordine presenti nella struttura possono essere descritti.

L'osservazione della mancanza di simmetria nelle strutture ordinate di polimeri è strettamente relazionata alla possibilità dell'osservazione diretta degli arrangiamenti locali delle catene di polimero. Lo studio della struttura cristallina dei polimeri, attraverso la tradizionale tecnica di diffrazione dei raggi X, porta a modelli di impacchettamento che descrivono l'ordine nel lungo raggio. L'arrangiamento locale delle catene di polimero, è, generalmente, non accessibile con la diffrazione dei raggi X. Di recente, l'uso della diffrazione elettronica e la spettroscopia allo stato solido ¹³C NMR ha permesso l'osservazione diretta dell'arrangiamento locale delle catene e nuovi fenomeni come la rottura della simmetria e la frustrazione²³ sono stati rivelati.

Dal momento che questi nuovi interessanti fenomeni che controllano il modo di impacchettamento dei polimeri sono stati trovati, la validità di principi base della cristallografia dei polimeri sta diventando più debole. In particolare, noi sappiamo che:

1. un polimero atattico può cristallizzare, per esempio come nel caso del poliacrilonitrile, la cui cristallizabilità è stata spiegata sulla base di conformazioni locali, che producono catene estese e diritte;²⁴
2. in un polimero cristallino le catene possono essere non parallele; per esempio, la struttura della forma γ del polipropilene isotattico è caratterizzato dall'impacchettamento di catene perpendicolari vicine;^{25, 26}
3. l'alta simmetria delle catene può essere rotta nei reticoli cristallini limite-ordinati di polimeri (rottura della simmetria).

1.5 Il polimorfismo nei materiali polimerici

Il polimorfismo è un fenomeno molto diffuso nei polimeri. Infatti, gran parte dei polimeri cristallini sono polimorfi, possiedono cioè più di una forma cristallina.

È possibile distinguere tre tipi principali di polimorfismo nei polimeri:

- 1) polimorfismo dovuto a differenti conformazioni di catena, corrispondenti a differenti minimi energetici;
- 2) polimorfismo dovuto a differenti conformazioni di catena, all'interno dello stesso minimo energetico;
- 3) polimorfismo dovuto a differenti modi di impacchettamento delle catene con la stessa conformazione.

Quando esistono conformazioni della catena quasi isoenergetiche si può verificare un fenomeno di polimorfismo del primo tipo (*polimorfismo conformazionale*). Possono, cioè, esistere forme polimorfe caratterizzate da differenti conformazioni della catena.¹ Tali forme polimorfe sono tipiche, per esempio, del polistirene sindiotattico (sPS) che presenta le catene in conformazione *trans*-planar nelle forme cristalline α e β ²⁷ mentre la conformazione delle catene è elicoidale a simmetria $s(2/1)2$ nelle forme cristalline γ , δ e nelle forme clatrate.^{28, 29}

Comportamenti simili sono stati osservati anche per polimeri isotattici. Il polistirene isotattico (iPS), per esempio, sotto opportune condizioni sperimentali, può produrre gel cristallini nei quali le catene assumono una conformazione quasi completamente estesa^{30,31} molto vicina alla *trans*-planare, invece che la classica conformazione elicoidale ternaria.³²

Per entrambi i polimeri le diverse conformazioni che caratterizzano il polimorfismo sono completamente differenti e corrispondono a zone diverse di minimo della mappa di energia conformazionale.

In altri casi, come per esempio per il poli-1-butene isotattico le forme polimorfe sono caratterizzate da conformazioni leggermente differenti, corrispondenti a piccole variazioni nella sequenza degli angoli diedri lungo la catena principale. Tali conformazioni (elica 3/1 nella forma I, elica 11/3 nella forma II e elica 4/1 nella forma III) si trovano all'interno della stessa regione di minimo della superficie multidimensionale di energia.³³ Ci troviamo di fronte a fenomeni di polimorfismo di secondo tipo.

Quando invece esistono modi di impacchettamento quasi isoenergetiche delle catene con una stessa conformazione si può verificare quello che si definisce “*polimorfismo di impacchettamento*” (terzo tipo).

In molti casi la forma cristallina che si ottiene in determinate condizione è quella termodinamicamente più stabile. In alcuni casi si ottiene, invece, quella che si forma più velocemente, quella cioè cineticamente favorita. È il caso delle forme cristalline α e β del sPS, caratterizzate da una stabilità molto simile. Tuttavia la forma α è cineticamente favorita e si ottiene ogni qualvolta la “memoria” di fase α non sia stata del tutto cancellata.^{28, 29}

In alcuni casi la presenza di polimorfismo in un materiale polimerico ne pregiudica l'applicabilità o la processabilità. Questo si verifica per esempio a causa dell'instabilità dimensionale dovuta a transizioni solido-solido. Il comportamento polimorfo di un materiale può essere, però, modificato attraverso l'aggiunta di opportune quantità di unità comonomeriche. L'influenza di tali unità sul polimorfismo può essere dovuta sia a fattori termodinamici che cinetici. Infatti, la presenza di unità comonomeriche, in generale, fa aumentare il contenuto energetico di tutte le forme cristalline, ma non della stessa quantità. Alcune conformazioni o alcuni tipi di impacchettamento potrebbero essere destabilizzati di più rispetto ad altri, oppure potrebbero essere favoriti per ragioni cinetiche.³⁴

Nel polivinilidenfluoruro (PVDF), per esempio, l'aggiunta di piccole quantità di vinilfluoruro, determina la cristallizzazione dal fuso nella forma β piezoelettrica, invece che nella α , come succede normalmente nell'omopolimero.³⁵

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. P. Corradini. In *The Stereochemistry of Macromolecules*, A. D. Ketley, (Ed.). Marcel Dekker, New York, 1968, Vol. 3, p. 1.
2. G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, 15, 9.
3. P. Corradini, *Atti Acc. Lincei Rend. Fis.* **1986** S. VIII, vol. LXXX, fasc. 4.
4. R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, 12, 93.
5. IUPAC Commission on Macromolecules Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1101; **1981**, 53, 733.
6. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, P. Corradini, G. Bressan, P. Ganis, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 422.
7. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1945**, 13, 37.
8. C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1942**, A180, 67.
9. L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **1951**, 37, 205.
10. G. Natta, P. Corradini, *Chim. Ind. (Milan)* **1963**, 45, 299.
11. P. Corradini, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 1.
12. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 1191.
13. C. W. Bunn, D. R. Holmes, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, 25, 95.
14. G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, 15, 40.
15. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 539.
16. P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, P. A. Temussi, *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, 16, 2477.
17. G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.* **1964**, 75, 215.
18. Y. Chatani, H. Maruyama, K. Noguchi, T. Asanuma, T. Shiomura, *J. Polym. Sci., Part C* **1990**, 28, 393.
19. A. I. Kitajgorodskij, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 585; *Molecular Crystals and Molecules* Academic, New York, **1973**.
20. A. Tanaka, Y. Hozumi, K. Hatada, S. Endo, R. Fujishige, *J. Polym. Sci.* **1964**, B2, 181.
21. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, *Makromol. Chem.* **1962**, 53, 52.
22. G. Zerbi *Encyclopedia of Polymer Science and Engnnering II edition* **1986**, VOL. IV, 606.

23. B. Lotz, S. Kopp, D. L. Dorset, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1996**, 322, 429.
24. P. Rizzo, F. Auriemma, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* **1996**, 29, 8852.
25. S. Bruckner, S. V. Meille, *Nature* **1989**, 340, 455.
26. S. V. Meille, S. Bruckner, W. Porzio, *Macromolecules* **1990**, 23, 4114.
27. A. Immirzi, F. De Candia, P. Iannelli, V. Vittoria, A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, 9, 761.
28. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* **1990**, 23, 1539.
29. C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1997**, 30, 4147.
30. A.J. Atkins, D.H. Isaac, A. Keller, K. J. Miyasaka, *Polymer Sci, Polymer Phys. Ed.* **1977**, 15, 211.
31. P. Corradini, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polymer J.* **1980**, 16, 1089.
32. G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, 16, 77.
33. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polymer J.* **1976**, 12, 831.
34. P. Corradini, G. Guerra, *Advances in Polymer Science* **1992**, 100, 183.
35. G. Guerra, G. Di Dino, R. Centore, V. Petraccone, J. Obrzut, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2203.

CAPITOLO 2

METODOLOGIE SPERIMENTALI E DI CALCOLO

2.1 Tecniche sperimentali

Misure di diffrazione dei raggi X sono state effettuate usando la radiazione K_{α} del Cu filtrata da Nickel ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). I profili di diffrazione dei raggi X di campioni non orientati sono stati raccolti con un diffrattometro automatico per polveri Philips PW3710 operando nella convenzionale geometria $\theta/2\theta$. I profili sono stati registrati generalmente mediante una scansione continua dell'angolo di diffrazione 2θ ad una velocità di $0.01^{\circ}/s$ e in casi particolari mediante una scansione discontinua ("step scan") con intervalli di scansione di 0.1° , impiegando 10 secondi per ogni step. Il diffrattometro è fornito di una camera Anton-Paar TTK 450 che permette di effettuare misure nell'intervallo di temperatura compreso tra -193°C e 450°C , con un controllo di temperatura di $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Questa camera è stata usata per le misure a varie temperature. Una termocoppia di Pt₁₀₀ inserita nella cella vicino al campione è stata usata per il controllo della temperatura.

Spettri di diffrazione dei raggi X dei campioni orientati sono invece stati registrati con una camera cilindrica di raggio $R = 57.3 \text{ mm}$. Per questi spettri la radiazione K_{α} del Cu era monocromatizzata con un cristallo di grafite ed era incidente sul campione perpendicolarmente all'asse di fibra. Gli spettri sono stati registrati su un BAS-MS "imaging plate" e processati con un lettore digitale di immagini (FUJIBAS 1800).

I campioni orientati sono stati ottenuti o per stiro di campioni estrusi da siringa o per stiro di films ottenuti per pressofusione o per casting. Gli stiri sono stati condotti in un apparecchio Minimat con velocità di stiro di $5\text{-}10 \text{ mm/min}$ a temperature variabili nell'intervallo $30\text{-}100^{\circ}\text{C}$. L'allungamento percentuale dei campioni stirati è stato valutato dalla relazione $\Delta l = [(L_f - L_i)/L_i] \cdot 100$ dove L_f e L_i sono rispettivamente la lunghezza finale ed iniziale del film.

La frazione di cristallinità χ_c (%) dei campioni semicristallini è stata valutata dai profili di diffrazione dei raggi X attraverso la relazione: $\chi_c = A_c / (A_c + A_a) \cdot 100$, dove A_c è l'area sottesa ai picchi della fase cristallina ed A_a è l'area sottesa all'alone amorfo. Questa relazione tiene conto dell'ipotesi che l'intensità diffratta sia proporzionale alla

quantità di materiale che diffrange, e che la capacità scatterante della fase cristallina e della fase amorfa sia uguale. Le aree sono state determinate per pesata.

Le misure di densità sono state effettuate con il metodo della flottazione, utilizzando scaglie di campione sospese in soluzione di etanolo (densità = 0.790 g/cm³) ed acqua (densità = 0.997 g/cm³ a 25°C). Il valore di densità finale è stato ottenuto come media di almeno tre misure.

L'analisi termica è stata effettuata mediante calorimetri differenziali a scansione (DSC) della Perkin-Elmer DSC-7 e DSC METTLER-DSC30/2285, effettuando scansioni in atmosfera di azoto con velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C/min.

2.2 Calcolo dell'energia conformazionale

L'obiettivo dell'analisi conformazionale è il calcolo dell'energia interna di molecole nelle diverse possibili conformazioni. In genere, l'energia interna di qualunque aggregato molecolare è data dalla somma dell'energia interna delle singole molecole e della loro energia di interazione. Nel caso di molecole molto grandi, come quelle dei polimeri, può accadere che la conformazione delle molecole cambia poco in presenza di interazioni intermolecolari. In questi casi l'analisi conformazionale permette spesso di verificare che la conformazione di minima energia intramolecolare è quella che si realizza nel cristallo. I metodi più rigorosi per calcolare l'energia conformazionale di una molecola sono quelli detti 'ab initio', che consistono nell'applicazione dei metodi della meccanica quantistica. Pur essendo esatti in linea di principio essi possono richiedere tempi di calcolo lunghi, evitabili solo se si introducono certe approssimazioni. Meno rigorosi ma sufficientemente validi per molti scopi pratici, e al tempo stesso molto più semplici sono i metodi fondati sulla meccanica classica. Tali metodi si basano sull'approssimazione che il valore complessivo dell'energia intramolecolare, per una data conformazione, sia eguale alla somma di opportuni contributi indipendenti che dipendono dalle coordinate interne (angoli di torsione, angoli di valenza e distanze di legame) e dalle interazioni tra atomi non legati. L'approssimazione insita in questo metodo è collegata al fatto che i termini che vengono sommati non dovrebbero essere trattati come indipendenti. Tuttavia, in molti casi di interesse pratico la loro dipendenza reciproca è sufficientemente piccola da non incidere seriamente sui risultati.

2.2.1 La meccanica molecolare

La meccanica molecolare calcola l'energia E della generica conformazione come la somma di più contributi energetici indipendenti:

$$E = \sum E_{\theta} + \sum E_{\tau} + \sum E_b + \sum \sum_{r < s} E_{nb}(r,s)$$

Il contributo energetico E_{θ} è dovuto a torsioni attorno a legami semplici ed è funzione dell'angolo di rotazione interna θ del legame che si considera:

$$E_{\theta} = \frac{1}{2} K_{\theta} (1 + \cos n\theta)$$

dove K_{θ} ed n sono costanti che dipendono dal tipo di legame.

Il contributo energetico per la deformazione degli angoli di valenza è di solito calcolato secondo *l'approssimazione elastica* (o *armonica*). In altre parole, per un certo angolo di valenza τ la corrispondente energia è data da:

$$E_{\tau} = \frac{1}{2} K_{\tau} (\tau - \tau_0)^2$$

dove K_{τ} è una costante (costante elastica) che dipende dalla natura degli atomi che formano l'angolo di valenza e dai legami esistenti tra gli atomi, mentre τ_0 è il valore dell'angolo che corrisponde al valore minimo dell'energia di deformazione ($E = 0$ per $\tau = \tau_0$).

Anche per la deformazione delle distanze di legame si può usare l'approssimazione elastica:

$$E_b = \frac{1}{2} K_b (b - b_0)^2$$

dove E_b è l'energia di deformazione, b e b_0 sono, rispettivamente, il valore generico della lunghezza di legame e quello di equilibrio a cui corrisponde la minima energia mentre k_b è la costante elastica, il cui valore dipende dal tipo di legame. E' evidente che la maggiore o minore deformabilità dei legami o degli angoli di valenza è legata al valore di k_b o k_{τ} : più grande è il valore della costante elastica, minore è la deformabilità, perché occorre spendere più energia per realizzare una stessa deformazione. In pratica, le costanti k_b sono abbastanza grandi da permettere quasi sempre di ignorare la deformabilità dei legami.

Un altro importante contributo energetico è costituito dalle interazioni tra atomi non legati ('interazioni non-bonded') E_{nb} : si assume che ogni coppia di atomi appartenenti

ad una data molecola, non direttamente legati da legami chimici, e distanziati da almeno tre legami, dia origine ad una energia di interazione che dipende unicamente dalla loro distanza. La funzione di Lennard-Jones descrive abbastanza bene questo tipo di interazione:

$$E_{nb} = A/r^{12} - B/r^6$$

dove A e B sono costanti che dipendono dal particolare tipo di atomi che interagiscono, ed r è la distanza tra gli atomi in questione. La funzione di Lennard-Jones presenta un minimo in corrispondenza della distanza di van der Waals che corrisponde alla somma dei raggi di van der Waals degli atomi.

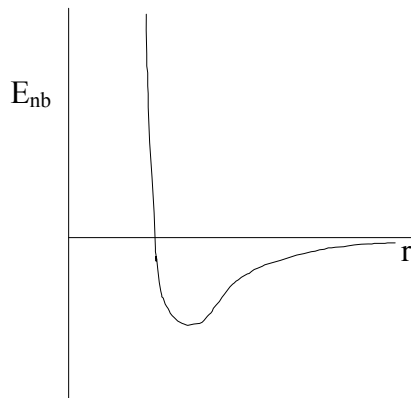


Figura 2.1: Funzione di Lennard-Jones.

La somma dei termini E_{nb} è estesa a tutte le coppie di atomi non legati separati da almeno tre legami.

Quanto detto è relativo al caso in cui gli atomi non posseggano cariche elettriche o momenti di dipolo permanenti. Nel caso di ioni o atomi con elettronegatività molto diversa bisogna aggiungere anche un contributo dovuto all'energia elettrostatica. L'interazione tra cariche parziali degli atomi e tra dipoli permanenti viene calcolata applicando la legge di Coulomb e attribuendo ai vari atomi delle cariche parziali. Per ogni coppia di atomi r ed s con cariche parziali q_r e q_s a distanza d l'energia di interazione elettrostatica è data da $E_d = q_r q_s / \epsilon d$, dove ϵ è la costante dielettrica del mezzo.

2.3 Procedure di calcolo: mappe dell'energia conformazionale, minimizzazioni dell'energia conformazionale e di impacchettamento

Le Mappe di energia conformazionale, le minimizzazioni dell'energia conformazionale e di impacchettamento e le simulazioni dei profili e degli spettri di diffrazione dei raggi X, sono stati fatti usando il programma Cerius² (Accelrys). Differenti funzioni di potenziale sono state usate: Universal 1.02,¹ UFF_Valbond,² Dreiding,³ MM2_85,⁴ e Compass.⁵ Il termine elettrostatico è stato calcolato per tutti i campi di forza ad eccezione di MM2_85. In accordo ai suggerimenti degli autori, le cariche elettrostatiche sono state calcolate col metodo di equilibrizzazione della carica⁶ nell'uso di Universal 1.02, UFF_Valbond, mentre Gasteiger⁷ stima le cariche nell'uso di Dreiding. Il campo di forza Compass ha un suo proprio modo di calcolare le cariche elettrostatiche. Le funzioni di potenziale utilizzate usate sono sempre state molto efficaci nel riprodurre sia i parametri interni sia i modi di impacchettamento delle catene di polimeri idrocarbonici.⁸⁻¹⁵

Le mappe di energia conformazionale sono state calcolate con la seguente procedura. Per ciascun polimero è stata generata una molecola modello che contenesse tutte le interazioni significative della catena del polimero oggetto di studio. Ad esempio considerando un generico polidienne come nella figura 2.2a, la molecola modello considerata sarà quella rappresentata nella figura 2.2b, dove i due gruppi metilici in posizione 1 e 8 rappresentano il backbone della catena (fig. 2.2b).

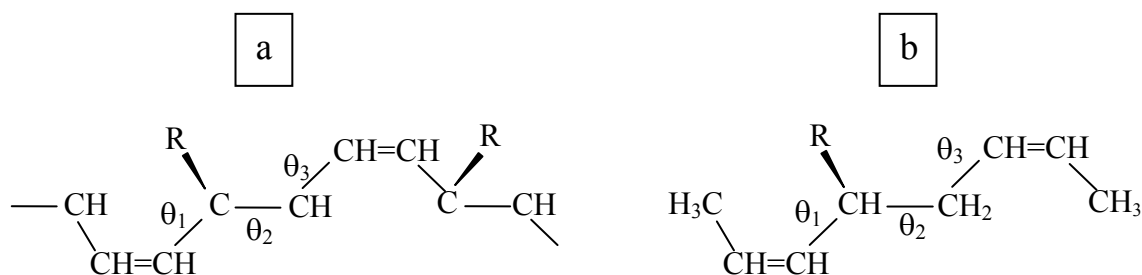


Figura 2.2. a) Porzione di catena di un generico polidienne e b) corrispondente molecola modello utilizzata per il calcolo delle mappe di energia conformazionale.

Successivamente, mediante il modulo *Conformer Serch*, sono state effettuate minimizzazioni dell'energia su ciascun conformero della molecola modello. I conformeri sono stati generati dalla rotazione degli angoli di torsione θ_1 e θ_3 con step di

2°, mantenendo θ_2 bloccato a 180° per garantire conformazioni estese. L'energia di tutte le conformazioni è stata rappresentata nelle mappe come funzione di θ_1 e θ_3 e le curve sono state riportate ad intervalli di $2\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ rispetto al minimo assoluto della mappa assunto come zero.

Nelle minimizzazioni dell'energia conformazionale l'energia interna della catena isolata di ogni polimero è stata calcolata con la seguente procedura. I cristalli sono stati generati usando il modulo *Crystal Builder* nei gruppi spaziali tali che le catene assumono le simmetrie desiderate. Ad esempio se le minimizzazioni dell'energia conformazionale devono essere effettuate sotto i vincoli delle simmetrie $s(2/1)2$ o tcm della catena, i cristalli vengono generati nei gruppi spaziali ortorombici $P222_1$ o $Pbcm$ in cui le catene assumono rispettivamente le simmetrie $s(2/1)2$ o tcm . Al fine di rendere trascurabili le interazioni tra atomi di differenti catene e per considerare esclusivamente i contributi intramolecolari sono stati usati valori molto alti (100 \AA) per gli assi a e b della cella elementare. Le minimizzazioni sono state condotte attraverso il modulo *Open Force Field* usando il metodo *smart minimizer* con *standard convergence*.

L'energia di impacchettamento è stata calcolata applicando il principio della minima energia conformazionale. In base a questo principio, l'influenza delle interazioni intermolecolari sulla conformazione delle catene è di solito trascurabile e quindi la conformazione che la catena assume nel cristallo è molto vicina alla conformazione di minima energia conformazionale che assumerebbe una catena isolata. Questo principio è quasi sempre verificato per i sistemi polimerici cristallini. In ogni caso, l'energia di impacchettamento è stata calcolata, considerando fissa la simmetria delle catene ma ottimizzando la conformazione di catena nel cristallo e gli assi della cella elementare.

La disposizione relativa delle catene è generalmente governata dal principio di impacchettamento compatto. Le molecole, cioè, si avvicinano in modo tale da minimizzare le energia di interazione intermolecolare e massimizzare la densità di impacchettamento del cristallo. Questo significa che l'impacchettamento è regolato dal principio secondo il quale la distanza tra ogni coppia di atomi non legati tende a non essere mai inferiore alla distanza di van der Waals, al fine di minimizzare la componente repulsiva dell'energia di interazione di non legame. I minimi energetici di impacchettamento generalmente corrispondono a situazioni in cui le molecole si avvicinano, in modo tale che le protuberanze di una occupino i vuoti dell'altra. Questo

si verifica quasi sempre, tranne quando esistono delle interazioni direzionali, come per esempio legami ad idrogeno.

Il modulo *Analytical* è stato usato per calcolare i profili e gli spettri di diffrazione dei raggi X dei modelli strutturali ottimizzati. Un fattore termico isotropico $B = 8 \text{ \AA}^2$, 12 \AA^2 o 16 \AA^2 è stato usato nei profili e negli spettri di diffrazione dei raggi X calcolati.

Gli indici di accordo R (%) sono stati calcolati secondo la formula $R = (\sum |I_o - I_c| / \sum I_o) \cdot 100$, dove I_o e I_c sono, rispettivamente, le intensità osservate e calcolate dei riflessi dei profili di diffrazione dei raggi X. I fattori R sono stati calcolati valutando le aree per pesata dei riflessi più intensi, corrette per un appropriato valore di scala.

2.4 Calcolo delle intensità

Le intensità calcolate sono state ottenute come $I_{\text{calc}} = (\sum |F_i|^2 M_i) \cdot Lp$, dove M_i è il fattore di molteplicità e la sommatoria è presa su tutti i riflessi inclusi nell'intervallo 2θ del corrispondente “spot” osservato nell'immagine di diffrazione dei raggi X. Per i calcoli dei fattori di struttura F_i è stato usato un fattore termico $B = 16 \text{ \AA}^2$ e i fattori di scattering atomici sono stati presi dal rif 16. M_i è il fattore molteplicità. Lp è il fattore di Lorentz-polarizzazione per la diffrazione dei raggi X di fibra calcolato dalla seguente formula:

$$Lp = \frac{\left(\frac{0.5(\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_M)}{1 + \cos^2 2\theta_M} + \frac{0.5(1 + \cos 2\theta_M + \cos^2 2\theta)}{1 + \cos 2\theta_M} \right)}{(\sin^2 2\theta - \zeta^2)^{1/2}}$$

dove $2\theta_M = 26.6^\circ$ e rappresenta l'angolo di inclinazione del monocromatore, e $\zeta = \lambda(1/c)$.

Le intensità osservate I_o sono state valutate integrando i picchi nei profili di diffrazione dei raggi X dopo la sottrazione del contributo dovuto alla parte amorfa.

Gli angoli di diffrazione 2θ dei riflessi osservati negli spettri di fibra nella camera cilindrica sono stati ricavati attraverso la relazione:

$$\cos 2\theta = \cos(360 \cdot x / 2\pi R) \cos(\text{tg}^{-1} y / R),$$

dove R è il raggio della camera cilindrica e x e y le coordinate dei riflessi sulla lastra fotografica.

Le coordinate cilindriche reciproche ζ e ξ sono state ricavate dalle relazioni valide per la camera cilindrica:

$$\zeta = 1/\lambda \operatorname{sen} \operatorname{tg}^{-1}(y/R) \text{ e } \xi = [2/\lambda^2 - \zeta^2 - 2/\lambda (1/\lambda^2 - \zeta^2)^{1/2} \cos(360x/2\pi R)]^{1/2}$$

Un confronto diretto tra i profili di diffrazione dei raggi X di polvere e le intensità calcolate sono state ottenute calcolando i profili di diffrazione ($I_{\text{calc},2\theta_i}$) dai fattori di struttura calcolati F_{hkl} dei riflessi hkl:

$$I_{\text{calc},2\theta_i} = \sum |F_{\text{hkl}}|^2 \cdot M \cdot LP \cdot \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}})$$

dove la somma è estesa su tutti i riflessi hkl con angoli di Bragg $2\theta_{\text{hkl}}$ vicini al punto $2\theta_i$ del profilo e $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}})$ è una funzione profilo adatta. È stata utilizzata una funzione profilo di tipo Gauss avente un'ampiezza a metà altezza regolata dalla funzione $H = [U \tan^2\theta + V \tan\theta + W]^{1/2}$. I parametri U, V e W sono stati ottimizzati al fine di riprodurre l'ampiezza a metà altezza dei picchi nei profili sperimentali.

2.5 Obiettivi del lavoro di tesi

L'uso di nuovi sistemi catalitici basati su complessi di metalli di transizione e composti organometallici, nonché la scelta di opportune condizioni di polimerizzazione, hanno permesso la sintesi di polimeri derivanti da 1,3-dieni con un grado di stereoregolarità controllato.¹⁷⁻²⁵ Gli 1,3-dieni avendo due doppi legami possono dare reazioni di addizione ai due atomi di carbonio consecutivi interessati dal doppio legame (addizione 1,2 o 3,4) oppure ai due atomi di carbonio terminali (addizione 1,4), dando luogo a polimeri che si differenziano per la disposizione dei doppi legami presenti in catena. In particolare nel primo caso si avranno poliolefine in cui il doppio legame è presente nel gruppo laterale e non nella catena principale, e nel secondo caso polidieni nella cui catena principale è prevista la presenza di doppi legami seguiti da tre legami semplici.

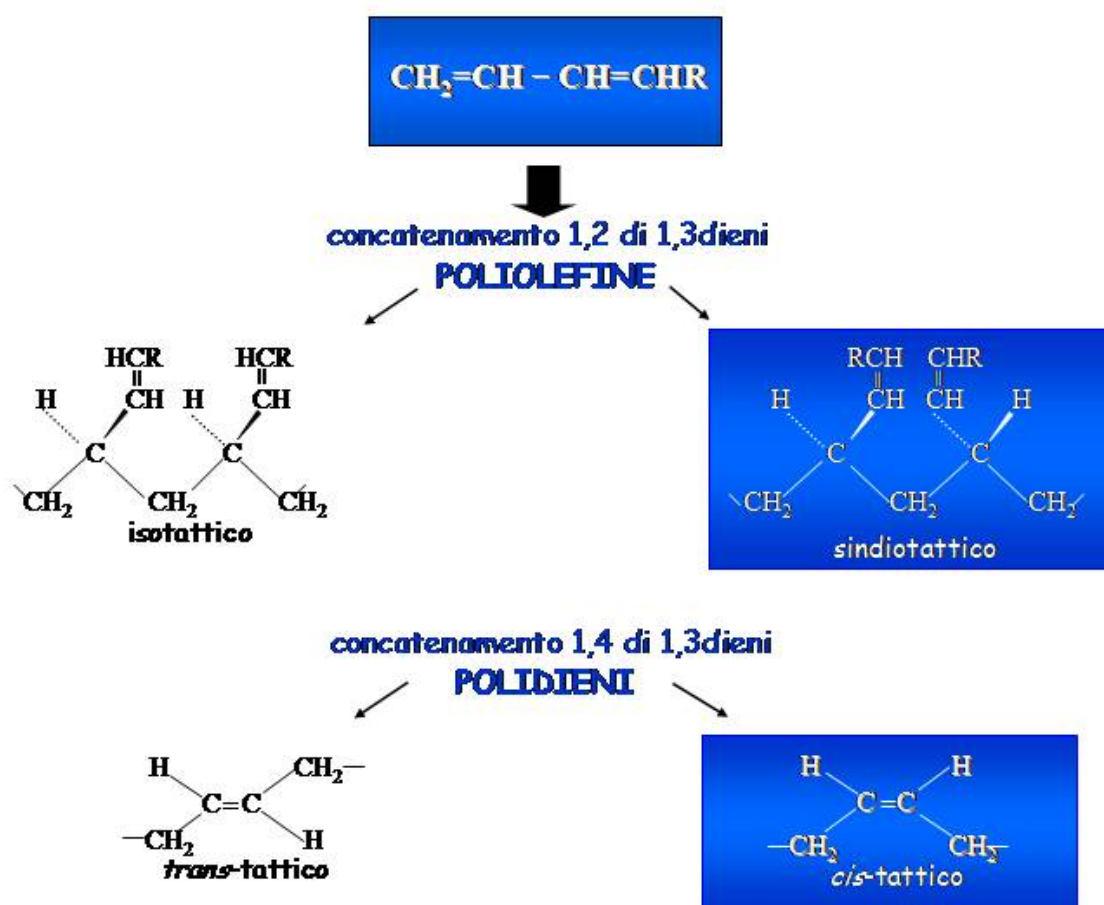
Le poliolefine di polimeri derivanti da monomeri dienici possono dar luogo a strutture configurazionalmente regolari di tipo isotattico o sindiotattico.

Nei polidieni i doppi legami presenti in catena possono avere configurazione *cis* o *trans*; altri potenziali centri di stereoisomeria sono i due atomi di carbonio C_{sp}^3 , per cui se configurazionalmente regolari i polidieni possono essere isotattici o sindiotattici. In ogni caso, i polidieni aventi configurazione regolare vengono classificati come *cis*-tattici e *trans*-tattici indipendentemente dalla presenza di altri centri di stereoisomeria.²⁶

Un esempio di polimerizzazione di addizione 3,4 (o 1,2) e addizione 1,4 sono mostrati nello schema 1 per il butadiene e alcuni dei suoi derivati metilici.

Obiettivi di questo lavoro di tesi sono lo studio della struttura cristallina e del polimorfismo di polimeri stereoregolari derivanti dalla polimerizzazione di monomeri dienici, quali il butadiene e i suoi derivati alchil sostituiti, che hanno caratteristiche tipiche dei materiali termoplastici e/o elastomerici.^{27, 28} In particolare tale studio è stato rivolto alla comprensione dell'influenza della sostituzione di uno o più atomi di idrogeno del 1,3-butadiene con gruppi alchilici sulla struttura cristallina e sul polimorfismo. La presenza di un gruppo alchilico in sostituzione di un atomo di idrogeno può avere sia un'influenza destabilizzante su alcune conformazioni compatibili con lo stato cristallino fino a renderle inaccessibili, che un effetto sul modo di impacchettamento delle catene.

Tale studio è stato condotto utilizzando le tecniche di diffrazione dei raggi X e tecniche teoriche della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e dell'energia di impacchettamento.



Schema 1

Inizialmente l'analisi conformazionale consente di valutare l'energia interna corrispondente alle diverse possibili conformazioni di una catena isolata di polimero

nello stato cristallino. Uno studio di questo tipo presuppone l'assunzione, che è quasi sempre verificata sperimentalmente, che la conformazione della catena nello stato cristallino non sia molto diversa da una delle conformazioni di minima energia accessibili alla catena isolata, in assenza cioè, delle interazioni con le catene del reticolo cristallino.

L'analisi delle figure di diffrazione dei raggi X delle fibre di polimero consente di proporre i parametri della cella elementare ed il gruppo spaziale. Tale analisi, associata al calcolo dell'energia di impacchettamento può condurre alla definizione di modelli strutturali di impacchettamento a basso costo dell'energia conformazionale e reticolare.

Studi strutturali sono stati condotti su campioni prevalentemente sindiotattici di 1,2-poli(1,3-butadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH=CH}_2\text{)]}_n-$ (sPBD12), 1,2-poli(E-3-metil-1,3-pentadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(C(CH}_3\text{)=CH(CH}_3\text{))]}_n-$ (sEP3MPD12), 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH=CH(CH}_3\text{))]}_n-$ (sZPPD12), 1,2-poli(E-1,3-octadiene) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH=CH((CH}_2\text{)}_3\text{(CH}_3\text{))]}_n-$ (sEPOD12) per quanto riguarda le poliolefine, e sul cis-1,4-poli(1,3-pentadiene) sindiotattico $-\text{[CH}_2\text{CH=CHCH(CH}_3\text{)]}_n-$ (scisPPD14), cis-1,4-poli(1,3-esadiene) isotattico $-\text{[CH}_2\text{CH=CHCH(CH}_2\text{CH}_3\text{)]}_n-$ (icisPED14), cis-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico $-\text{[CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCH(CH}_3\text{)]}_n-$ (cisP2MPD14), cis-1,4-poli(1,3-octadiene) isotattico $-\text{[CH}_2\text{CH=CHCH((CH}_2\text{)}_3\text{(CH}_3\text{))]}_n-$ (icisPOD14), trans-1,4-poli(e-etil-1,3-butadiene) $-\text{[CH}_2\text{C(CH}_2\text{CH}_3\text{)=CHCH}_2\text{]}_n-$ (transP2EtBD14), per quanto riguarda i polidieni.

Tali polimeri sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. Porri presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, e dal Dott. Ricci del CNR-Istituto per lo Studio delle Macromolecole (*ISMAC*) di Milano, usando sistemi catalitici basati su composti di cobalto, neodimio, cromo e alchilalluminio.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

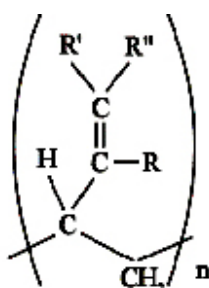
1. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024, **1992**.
2. D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4201, **1993**.
3. S. M. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897, **1990**.
4. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8127, **1977**.
5. H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338, **1998**.
6. A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358, **1991**.
7. J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron*, **36**, 3219, **1980**.
8. P. Corradini, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.*, **26**, 157, **1990**.
9. B. Pirozzi, R. Napolitano, *Eur. Polym. J.*, **28**, 703, **1992**.
10. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 15, **1999**.
11. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.*, **17**, 1217, **1981**.
12. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.*, **19**, 299, **1983**.
13. P. Corradini, C. De Rosa, Z. Gong, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.*, **21**, 635, **1985**.
14. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules*, **26**, 7225, **1993**.
15. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Polymer*, **38**, 4847, **1997**.
16. D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 321, **1968**.
17. H. Ashitaka, K. Inaishi, H. Ueno, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **21**, 1973, **1983**.
18. H. Sun, F. Wang, *Acta Polym. Sinica* **2**, 145, **1988**.
19. A. Zambelli, P. Ammendola, A. Proto, *Macromolecules* **22**, 2126, **1989**.
20. G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso, L. Porri, *J. Organomet. Chem.* **451**, 67, **1993**.
21. G. Ricci, S. Italia, L. Porri, *Macromolecules* **27**, 868, **1994**.
22. G. Ricci, L. Porri, A. Giarrusso, *Macromol. Symp.* **89**, 383, **1995**.
23. G. Ricci, M. Battistella, L. Porri, *Macromolecules* **34**, 5766, **2001**.
24. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 922, **2002**.
25. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano, *Polymer*, **45**, 2871, **2004**.
26. A. F. Halasa, M. Massiein. In *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., edited by J. I. Kroschwitz John Wiley and sons, New York, **1989**, Vol. 8.

27. D. P. Tate, T.W. Bethea. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, edited by H. F. Mark, et al., 2d ed. John Wiley and sons, New York, **1989**, Vol. 2.
28. C. De Rosa, Gong Zhì, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules*, *18*, 2328, **1985**.

CAPITOLO 3

POLIOLEFINE SINDIOTATTICHE DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI

Sono stati studiati vari polimeri vinilici sindiotattici derivanti da monomeri dienici la cui formula è rappresentata nello schema 1, con R, R' and R'' = H, CH₃ o (CH₂)₃CH₃.

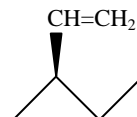


schema 1

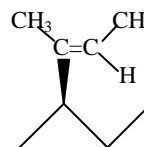
Tali polimeri sindiotattici sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca dal Prof. Porri del Politecnico di Milano e dal Dottor Ricci del *CNR-Istituto per lo Studio delle Macromolecole (ISMAC)* di Milano. Essi sono: 1,2-poli(1,3-butadiene) [sPBD12], 1,2-poli(E-3-metil-1,3-pentadiene) [sEP3MPD12], 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) [sZPPD12] e 1,2-poli(E-1,3-octadiene) [sEPOD12].

Le rappresentazioni schematiche di ognuno di questi polimeri sono riportate nello schema 2.

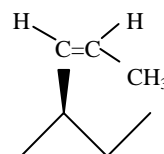
1,2-poli(1,3-butadiene) [PBD12]



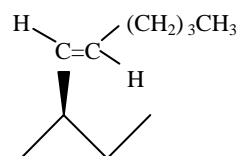
1,2-poli(*E*-3-metil-1,3-pentadiene) [EP3MPD12]



1,2-poli(*Z*-1,3-pentadiene) [ZPPD12]



1,2-poli(*E*-1,3-octadiene) [EPOD12]



schema 2

Il sZPPD12, il sEP3MPD12 e sEPOD12 possono essere considerati come derivati alchil sostituiti del sPBD12. Infatti, i primi due derivano da una sostituzione formale di uno e due atomi di idrogeno, rispettivamente, del gruppo insaturo del polibutadiene con gruppi metilici, mentre il terzo dalla sostituzione di un idrogeno con un butile. Obiettivo di questo lavoro è proprio la valutazione dell'influenza della sostituzione di uno o più atomi di idrogeno del 1,3-butadiene con gruppi alchilici sulla struttura cristallina e sul polimorfismo.

Negli anni passati, calcoli dell'energia conformazionale nello stato cristallino sono stati effettuati per vari polimeri vinilici sindiotattici derivanti da monomeri dienici, tra cui i polimeri oggetto del nostro studio.¹ Le conformazioni regolari di polimeri vinilici sindiotattici possono essere descritte da gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)_2$, corrispondente a conformazioni elicoidali, e tc e tc_m , corrispondenti a conformazioni altamente estese. In pratica, le catene di polimeri altamente estese che presentano un gruppo laterale planare tendono ad assumere solo la simmetria tc_m . Le sequenze degli angoli di valenza τ e degli angoli di torsione θ in due unità monomeriche consecutive

per i gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$ e tc_m sono mostrate in figura 3.1. Per il gruppo di ripetizione lineare tc_m $\tau_2 = \tau_2'$.

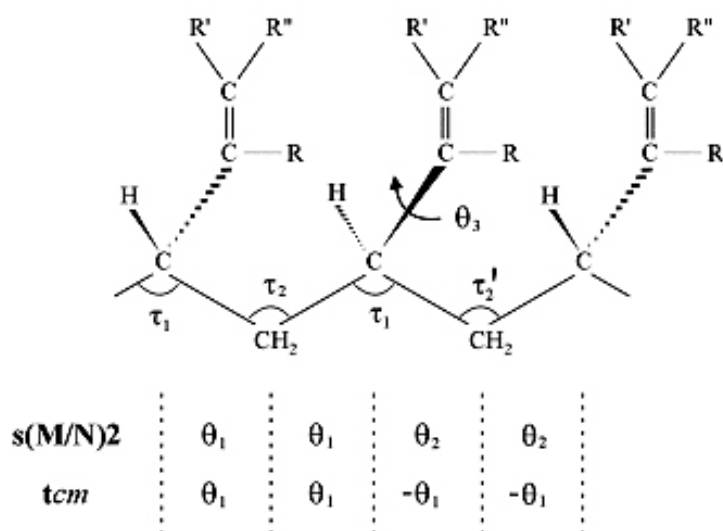


Figura 3.1. Porzione di catena dei polimeri vinilici sindiotattici studiati, con l'indicazione degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per i gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$ e tcm .

Qualora si scelgano valori standard per le lunghezze di legame e per gli angoli di valenza, le conformazioni di catena possono essere studiate come funzione di pochi parametri, quali gli angoli di torsione della catena principale e quelli relativi alla torsione dei gruppi laterali.

Per la simmetria $s(M/N)2$ vi sono due angoli di torsione indipendenti nella catena principale e uno nel gruppo laterale (θ_1 , θ_2 e θ_3 , in figura 3.1) se si considerano i gruppi metilici come unità singole. In letteratura sono riportate mappe dell'energia conformazionale, per il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)2$, per le prime tre poliolefine studiate ($sPBD12$, $sEP3PD12$ e $sZPPD12$) in funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 della catena principale e dell'angolo θ_3 relativo alla torsione del gruppo laterale¹. L'energia conformazionale viene calcolata, secondo la teoria della meccanica molecolare, come la somma di due contributi separati secondo la formula $E = E_t + E_{nb}$. $E_t = (K_t/2) \cdot (1 \pm \cos 3\theta)$ rappresenta il contributo del potenziale intrinseco torsionale dovuto alla rotazione intorno a legami singoli, dove θ è l'angolo di torsione, K_t è l'altezza della barriera energetica e il segno della funzione coseno dipende dal tipo di legame. I termini torsionali vengono calcolati per rotazioni intorno a legami singoli della catena principale e del gruppo laterale. $E_{nb} = A \cdot r^{-12} - B \cdot r^{-6}$ è il contributo energetico dovuto all'interazione tra atomi posti a distanza r separati da più di due legami, ed A e B sono le costanti repulsiva e attrattiva rispettivamente. In questi calcoli i

gruppi metilici vengono considerati come domini sferici. I termini di non legame vengono calcolati considerando le interazioni tra gli atomi all'interno di una unità monomerica (um) e le interazioni tra gli atomi di una um e tutti gli altri atomi della macromolecola. Le interazioni tra specie atomiche più grandi del doppio della distanza di van der Waals vengono trascurate in quanto non influenzano le differenze energetiche tra le varie conformazioni. I valori dei parametri che definiscono il campo di forza nel calcolo dell'energia conformazionale sono quelli descritti da Flory² e sono riportati in tabella 3.1 e tabella 3.2.

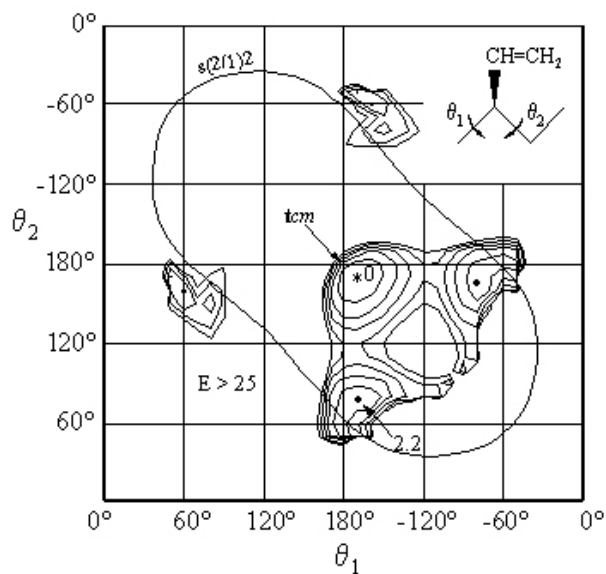
Tabella 3.1. Valori dei parametri relativi al calcolo delle energie di interazione tra atomi non legati.

Coppia interagente	$A \cdot 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{12})$	$B (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6)$
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{C}_{\text{sp}}^3$	1666	1532
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{C}_{\text{sp}}^2$	2032	1867
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{H}$	239	536
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{CH}_3$	4015	2667
$\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{C}_{\text{sp}}^2$	2515	2311
$\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{H}$	296	666
$\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{CH}_3$	4974	3304
H-H	30.6	197
H-CH ₃	615	950
CH ₃ -CH ₃	9664	4719

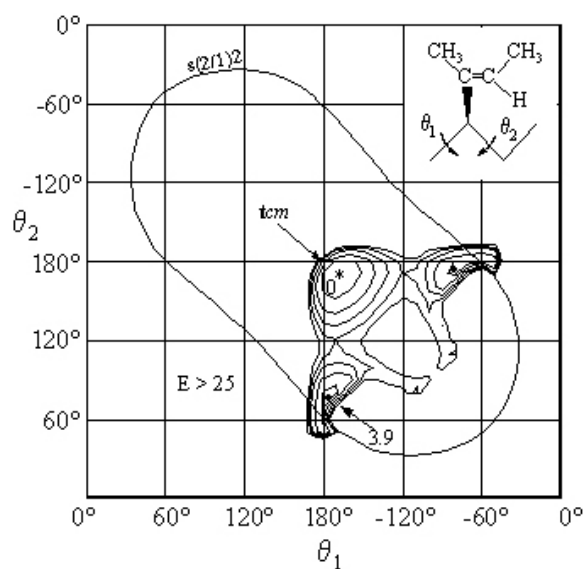
Tabella 3.2. Valori dei parametri relativi al calcolo delle energie torsionali.

Angolo di torsione	$K_0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n
C-C-C-C	11.7	3
C=C-C-C	4.2	-3

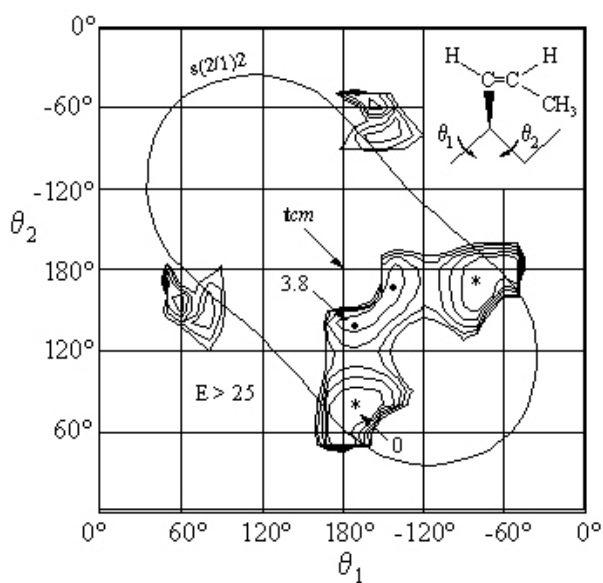
Le figure 3.2(a), 3.2(b) e 3.2(c) mostrano le mappe energetiche riportate in letteratura delle poliolefine studiate per il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)2$.



sPBD12
(a)



sEP3MPD12
(b)



sZPPD12
(c)

Figura 3.2 [a-c] Mappe dell'energia conformazionale delle poliolefine studiate in funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 per il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)2$ calcolate con $\tau_1 = \tau_2 = \tau'_2 = 113^\circ$. Le curve sono riportate ad intervalli di 5 kJ/(mol di um) rispetto al minimo assoluto della mappa assunto come zero.

Le mappe energetiche del sPBD12 e sEP3MPD12 (figure 3.2 *a* e *b*) presentano minimi assoluti in corrispondenza di conformazioni di catena altamente estese molto vicine alla simmetria *tcm*, e due minimi relativi in corrispondenza di conformazioni elicoidali, molto vicini alla simmetria $s(2/1)2$, di energia leggermente più alta ((3.9 kJ/mol di um) al massimo). I minimi si trovano in regioni piuttosto ampie, per cui per questi polimeri potrebbero esistere altre modificazioni cristalline analogamente a quanto accade per altri polimeri sindiotattici che mostrano una forma simile delle mappe energetiche conformazionali.³ In ogni caso, le conformazioni di catena aventi la simmetria *tcm* sono più stabili rispetto a quelle aventi simmetria $s(2/1)2$. In realtà è noto che la presenza di gruppi laterali planari, quali ad esempio il gruppo fenile del polistirene e il gruppo vinile del sPBD12 favoriscono energeticamente maggiormente la conformazione *trans* planare che quella elicoidale.⁴⁻⁶ La situazione opposta si verifica in presenza di gruppi laterali non planari, quali ad esempio il gruppo metile del polipropilene e il gruppo etile del polibutene.^{5, 7, 8} La differenza tra i minimi corrispondenti alle due simmetrie nelle mappe sono leggermente più alte per il sEP3MPD12. Questo può essere spiegato considerando che le aree a bassa energia attorno al minimo relativo nella mappa del sEP3MPD12 sono più strette delle corrispondenti aree delle mappe del sPBD12 cosicché per il sEP3MPD12 la simmetria $s(2/1)2$ è realizzata a più alto costo dell'energia.

Da diversi anni in letteratura è presente la sintesi e la struttura cristallina del sPBD12, mentre per quanto riguarda il sEP3MPD12 solo di recente sono state pubblicate grazie anche al contributo di questa tesi.^{3, 9-13} In ogni caso finora per entrambi i polimeri è nota solo una modificazione cristallina con il valore dell'asse di catena *c* tipico di conformazioni altamente estese.

Le mappe energetiche del sZPPD12 (figure 3.2 *c*) presentano quattro minimi principali: due minimi assoluti equivalenti corrispondenti a conformazioni elicoidali enantiomorfe vicine alla simmetria $s(2/1)2$, e due minime relativi equivalenti corrispondenti a conformazioni di catena altamente estese non troppo lontane dalla simmetria *tcm*. Le differenze energetiche tra i due minimi relativi e i due minimi assoluti sono 3.8 kJ/(mol di um). Inoltre le coordinate di due minimi relativi corrispondenti a conformazioni di catena altamente estese delle mappe di figure 3.2*c* sono un po' lontane dalla condizione $\theta_1 = \theta_2$ richiesta per la simmetria *tcm* e le aree intorno a questi minimi sono piuttosto strette. Per questo polimero, quindi, la simmetria $s(2/1)2$ è quella più stabile.

In letteratura è riportata solo la sintesi e l'analisi conformazionale del sZPPD12.^{14, 15} La sintesi del sZPPD12 ha portato ad una modificazione cristallina la cui struttura non è stata ancora determinata.

Per quanto riguarda il sEPOD12, ad oggi in letteratura non è riportata alcuna sintesi né alcun studio.

—

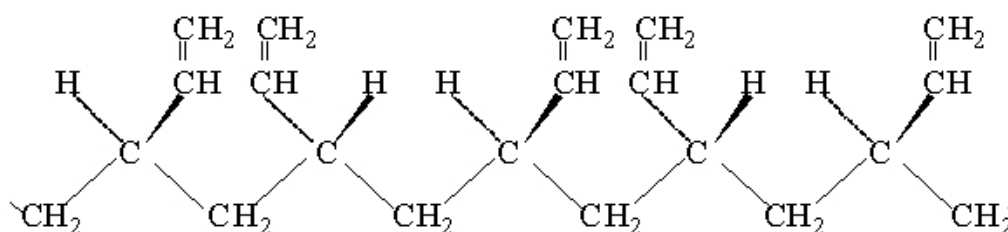
3.1 Il Polibutadiene 1,2 sindiotattico [sPBD12]

Il polibutadiene 1,2, possedendo un centro chirale, può esistere in forma amorfa atattica e in due forme cristalline: isotattica e sindiotattica. I più usati commercialmente sono quello atattico e sindiotattico¹⁶. Il polibutadiene 1,2 sindiotattico (sPBD12) è un polimero di interesse industriale siccome presenta caratteristiche tipiche dei materiali termoplastici e/o elastomerici. Esso ha, infatti un vasto range di applicazioni. Per la sua resistenza all'umidità e le sue proprietà antiscivolo viene usato per l'imbustamento di alimenti come frutta, vegetali, pesce, ecc. ma anche come adesivo, nel campo delle calzature ecc.¹⁷ Una più recente applicazione riguarda l'utilizzo del sPBD12 come precursore per la produzione di fibre di carbonio in luogo del poliacrilonitrile.¹⁸

Aspetti fondamentali di questo polimero (proprietà meccaniche, termiche e ottiche) sono già state studiate.¹⁹⁻²²

In questo progetto di dottorato lo studio del sPBD12 è stato focalizzato su due aspetti fondamentali: la possibilità dell'esistenza di polimorfismo per il sPBD12 e studio di fold con rientro adiacente mediante la meccanica molecolare.

Nello Schema 3 è riportata una porzione di catena del sPBD12 comprendente cinque unità monomeriche



Schema 3

3.1.1 Lo stato dell'arte

Il sPBD12 fu per la prima volta ottenuto da Natta e Porri nel 1955.²³ Il punto di fusione del polimero era di circa 154°C. Essi ne determinarono anche la struttura cristallina.⁹ Vari catalizzatori per la preparazione del sPBD12 che includono Ti, Cr, Pd, Co, V, Fe e Mo²⁴ sono riportati in letteratura. Questi catalizzatori non hanno una attività molto alta e non sembrano portare ad un sPBD12 altamente stereoregolare. La struttura del sPBD12 dipende dalla natura dell'organoalluminio usato come componente del

catalizzatore. Usando sistemi catalitici a base di cobalto è possibile ottenere campioni più stereoregolari.

Susa²⁵ utilizzò un nuovo catalizzatore basato su composti di cobalto e AlR_3 o miscele di AlR_3 AlR_2X dove R è il gruppo alchile e X è l'atomo di alogeno che produce praticamente sPBD12 puro. Longiave e Castelli²⁶ hanno ottenuto cisPBD12, sPBD12 e miscele di entrambi i polimeri usando catalizzatori a base di cobalto e organoalluminio. In ogni caso questi catalizzatori danno problemi di riproducibilità.^{27, 28}

sPBD12 meno cristallino (punto di fusione 75-90°C, cristallinità 15-25%) fu prodotto usando il catalizzatore $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ sviluppato dalla Japan Synthetic Rubber Co. Ltd. (JSR) e fu usato nello sviluppo di termoplastici, adesivi, fibre ecc.²⁹ sPBD12 di cristallinità intermedia fu ottenuto usando un catalizzatore fatto di complessi solubili di cobalto, agenti riducenti e diofenili così come dimetil fumarato.³⁰

sPBD12 altamente cristallino fu preparato con composti dei cobalto- $\text{AlR}_3\text{-CS}_2$ nel 1969.³¹ Il polimero con punto di fusione di 204°C è stato sviluppato dalla Ube Industries Co., Ltd.³² sPBD12 altamente cristallino è stato anche ottenuto successivamente usando il catalizzatore $\text{Co}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3\text{-CS}_2$. Il polimero con alto punto di fusione (208°C) rivelò all'analisi ^1H e ^{13}C -NMR un contenuto 1,2 pari al 99.7%, e sindiotatticità pari al 99.6%.¹⁸

3.1.2 Caratterizzazione dei campioni polimerici

I campioni di sPBD12 da noi studiati sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. Porri presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e dal Dott. Ricci dell'Istituto Per lo Studio delle Macromolecole del CNR-ISMAL di Milano usando sistemi catalitici a base di cromo e metilallumossano.

I campioni forniti sono caratterizzati da una diversa regolarità costituzionale e configurazionale. In particolare la regioregolarità, espressa come percentuale di addizione 1,2 (1,2 %), varia dal 99% al 85%, mentre la stereoregolarità, intesa come percentuale di pentadi sindiotattiche (% [rrrr]) varia dal 95% al 40%. Nella tabella 3.3 sono riportati i difetti di regio e stereoregolarità, le temperature di fusione e le cristallinità dei campioni di sPBD12 siglati. Per quanto riguarda il campione P1256, non essendo riusciti a scioglierlo in alcun solvente non si è potuto effettuare l'analisi NMR.

Una preliminare caratterizzazione strutturale di tali polimeri è stata effettuata tramite la tecnica di diffrazione dei raggi X (RX) e la calorimetria a scansione differenziale (DSC). I campioni caratterizzati tramite diffrazione dei raggi X e

analisi DSC hanno rilevato alcune differenze dovute ai differenti gradi di regolarità.

Tabella 3.3: Percentuale di unità di addizione 1,2, percentuale di pentadi sindiotattiche [rrrr], temperature di fusione T_m e cristallinità χ_c dei campioni di sPBD12.

Sigla	Unità di addizione 1,2 (%)	[rrrr] (%)	T_m (°C)	χ_c (%)
P1206	99	95	199.7	61.4
P1256	--	--	187.2	54.1
P1252	95.3	70	184.3	52.3
P1224	90	51	164	49.1
P1257	86.3	58	150	47.1
P1255	88	45	137	36.1

La figura 3.3 mostra i profili di diffrazione dei raggi X dei campioni tal quali insieme al profilo di diffrazione della fase amorfa, con gli indici dei riflessi più intensi in accordo alla struttura riportata da Natta e Corradini.⁹ Tutti i campioni presentano una discreta cristallinità che varia dal 61%, per il campione più regolare (P1206), al 36% circa per quello meno regolare (P1255). Inoltre l'introduzione di difetti sembra portare alla formazione di cristalliti più piccoli così come si nota dall'aumento della larghezza dei picchi di diffrazione dei campioni meno regolari. La dimensione dei cristalliti che compongono una polvere è, infatti, inversamente correlata alla ampiezza dei riflessi osservati nei profili di diffrazione dei raggi X attraverso la legge di Scherrer: $D = k\lambda/\beta\cos\theta$. D è lo spessore del cristallito lungo la direzione normale alla famiglia di piani hkl responsabile del riflesso osservato, k è una costante il cui valore è vicino ad 1 e β è solitamente definita come l'ampiezza a mezza altezza del picco di diffrazione. Il profilo di diffrazione dei raggi X della parte amorfa è stato ottenuto raccogliendo il profilo di un campione di sPBD12 ad una temperatura sufficientemente superiore a quella di fusione, in modo da garantire che il polimero fosse fuso. Si nota che l'ultimo è il solo riflesso forte non equatoriale nel profilo di polveri.

In figura 3.4 sono riportati i diagrammi DSC di tutti i campioni analizzati. In ciascun diagramma si osserva il termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale (a), quello relativo al raffreddando del campione fuso (b) e quello relativo al riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso (c).

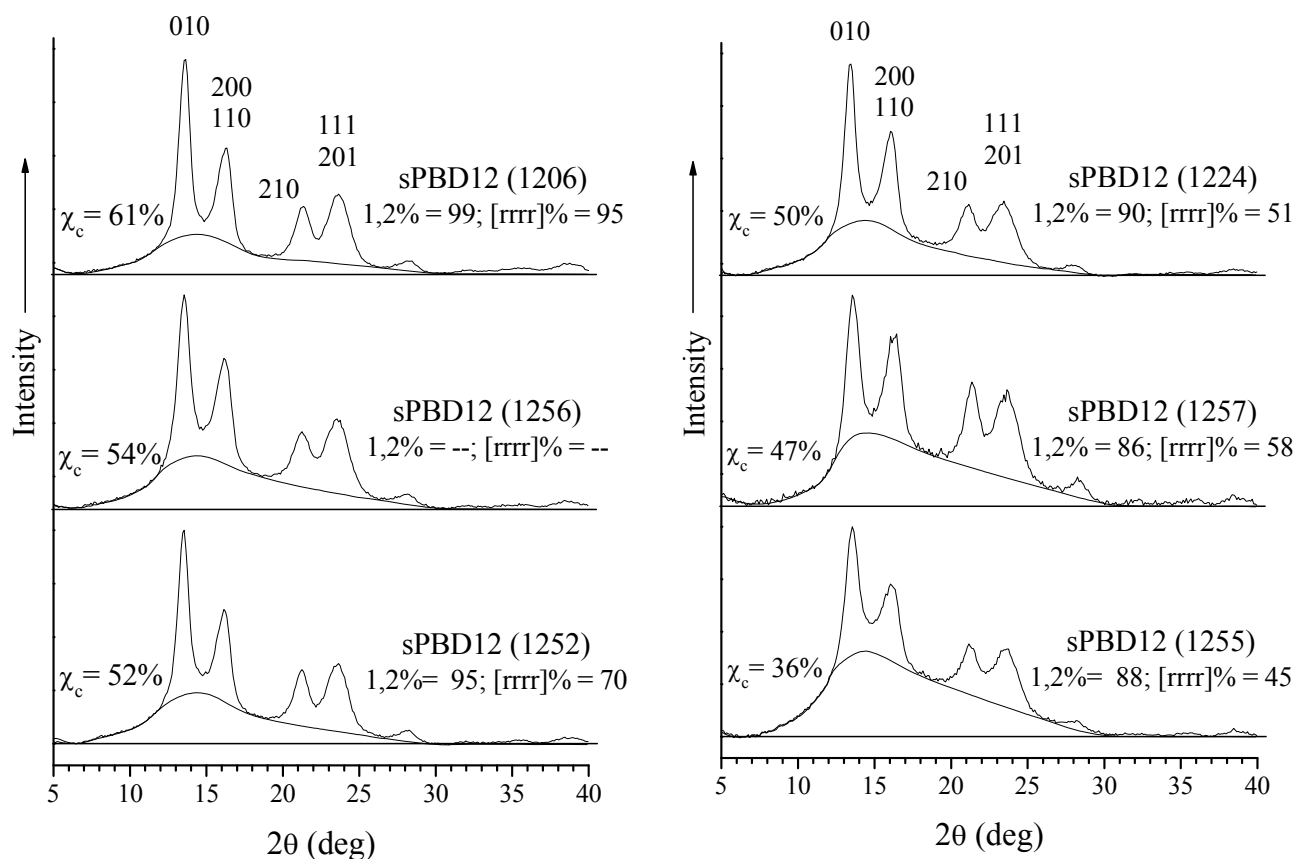


Figura 3.3. Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni sPBD12 tal quali con l'indicizzazione degli indici dei riflessi più intensi e il profilo di diffrazione della fase amorfa. Sono riportati, la cristallinità χ_c , la percentuale di unità di addizione 1,2 e la percentuale di pentadi sindiotattiche [rrrr] per ciascun campione di sPBD12.

Tutti i campioni presentano un picco endotermico relativo alla fusione del campione tal quale (curve a), uno esotermico relativo alla cristallizzazione dal fuso (curve b) e un secondo picco endotermico relativo alla fusione del campione cristallizzato dal fuso (curve c). Si può osservare che i campioni di sPBD12 mostrano una temperatura di fusione che varia da 202°C circa per il campione più regolare fino a 130°C per il campione meno regolare. Inoltre, l'introduzione di difetti in catena, si riflette non solo su una graduale diminuzione delle temperature di fusione, ma anche sullo slargamento dei picchi. Questi risultati sono in linea con quanto già osservato nei profili di diffrazione dei raggi X, ovvero che con l'aumentare dei difetti in catena si ha una diminuzione graduale della cristallinità e delle dimensioni dei cristalliti. Per ciascun campione si osserva, inoltre, che i massimi dei picchi endotermici relativi alle fusioni dei campioni tal quali (termogrammi a) sono posizionati sempre a temperature superiori a quelli relativi alle fusioni dei campioni cristallizzati dal fuso (termogrammi c). Questi risultati indicano che la cristallinità dei campioni ottenuti dal fuso è più bassa di quella dei campioni tal quali ottenuti per polimerizzazione in soluzione.

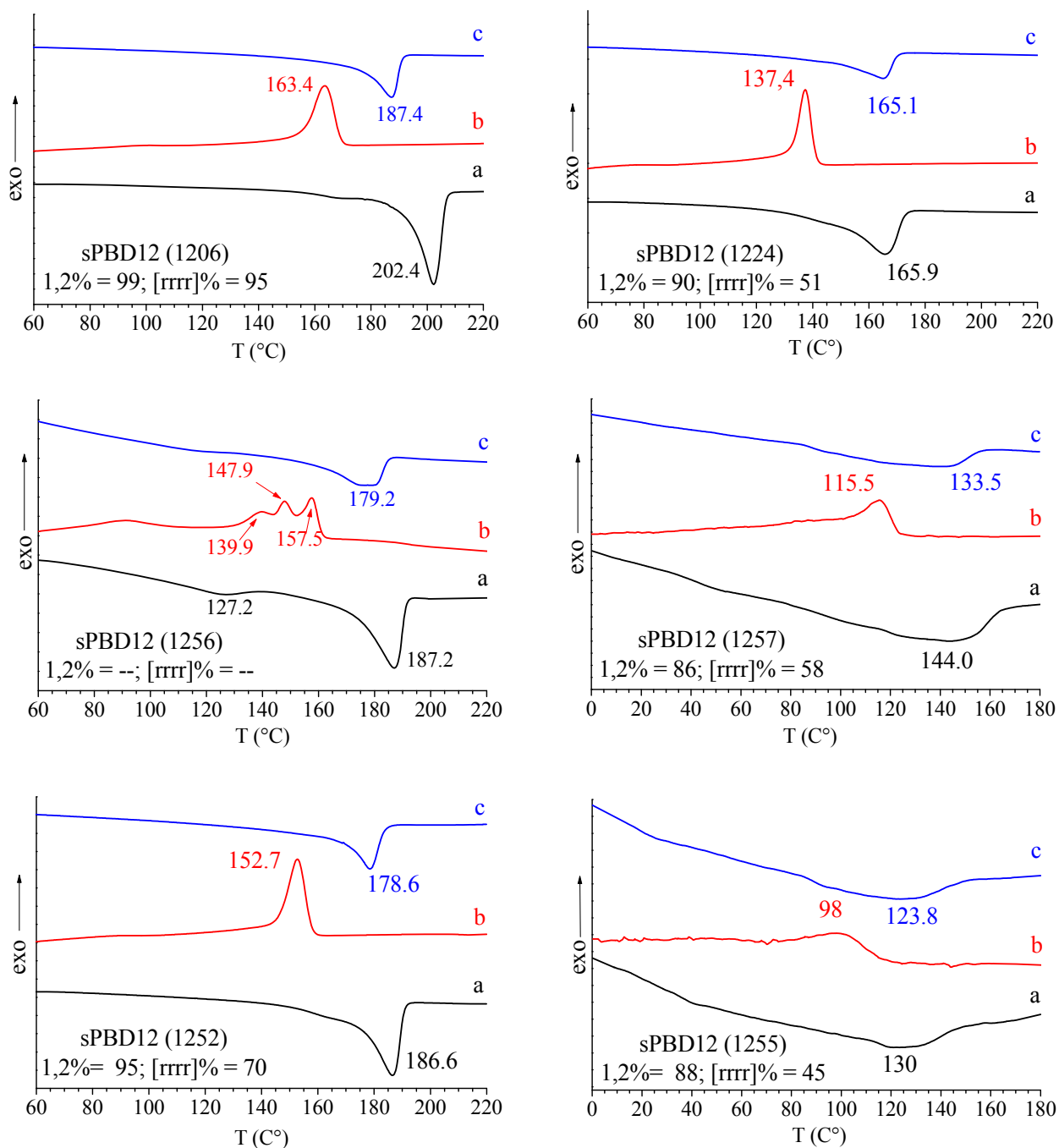


Figura 3.4. Termogrammi DSC registrati in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto dei campioni di sPBD12. a) curve di riscaldamento dei campioni tal quale; b) curve di raffreddamento dei campioni fusi; c) curve di riscaldamento dei campioni cristallizzati dal fuso. Sono riportate la percentuale di unità di addizione 1,2 e la percentuale di pentadi sindiotattiche [rrrr] per ciascun campione di sPBD12.

Le proprietà fisiche del sPBD12 dipendono dal sistema catalitico usato per la polimerizzazione e in ultima analisi dalla stereoregolarità e cristallinità del polimero. Infatti all'aumentare della stereoregolarità e cristallinità aumentano la temperatura di

fusione, di cristallizzazione e la temperatura di transizione vetrosa, migliorano le proprietà meccaniche e diminuisce la solubilità nella maggior parte dei solventi organici.

3.1.3 Quante forme cristalline per il sPBD12?

Da calcoli di energia conformazionale sulla catena del sPBD12 nello stato cristallino, risultano due minimi energetici, corrispondenti rispettivamente a conformazioni *trans* planare ed elicoidale delle catene. La conformazione *trans* planare risulta avere energia leggermente più bassa di quella elicoidale. È noto che nella maggior parte dei casi, la conformazione delle catene polimeriche nel reticolo cristallino, in presenza quindi di interazioni intermolecolari, coincide con una conformazione di minima energia intramolecolare. Del sPBD12 è nota fin ora una sola forma cristallina caratterizzata da catene in conformazione *trans* planare impacchettate in una cella elementare ortorombica ($a = 10.98 \text{ \AA}$, $b = 6.6 \text{ \AA}$, $c = 5.1 \text{ \AA}$) e gruppo spaziale $Pcam$ ⁹ (figura 3.5).

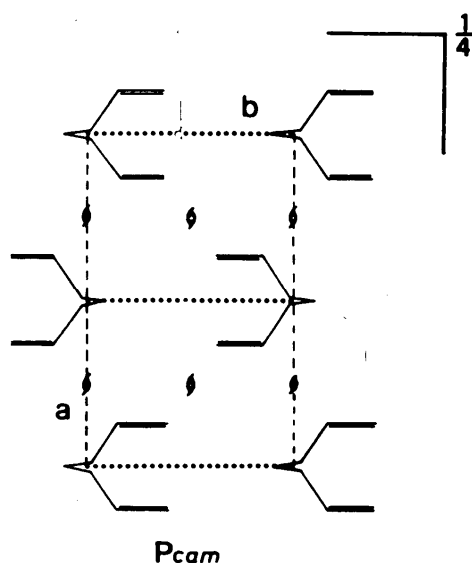


Figura 3.5. Proiezione lungo l'asse di catena del contenuto della cella elementare ($a = 10.98 \text{ \AA}$, $b = 6.6 \text{ \AA}$, $c = 5.1 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) del sPBD12 nel gruppo spaziale $Pcam$ con l'indicazione degli elementi di simmetria.

La presenza di minimi energetici conformazionali intramolecolari pressoché equivalenti, corrispondenti ognuno a conformazioni *trans* planare ed elicoidale delle catene, accomuna molti polimeri sindiotattici. Per molti di questi polimeri sindiotattici quali il polistirene⁶ e i polistireni sostituiti,^{33, 34} il polipropilene,⁷ ed altri ancora^{35,36}

sono note sia strutture cristalline caratterizzate da catene in conformazione *trans* planare che strutture cristalline caratterizzate da catene in conformazione elicoidale. Ciò fa supporre l'eventualità dell'esistenza di una forma cristallina del sPBD12 caratterizzata da catene in conformazione elicoidale. Recenti studi termici sembrano aver mostrato indirettamente l'esistenza di due specie cristalline del sPBD12 caratterizzate da differente stabilità.³⁷ In questi studi endoterme ottenute riscaldando fino a fusione campioni di sPBD12 isotermicamente cristallizzati dal fuso esibiscono un doppio picco di fusione. Il picco dell'endoterma che appare a più bassa temperatura mostra una più forte dipendenza dalla velocità di riscaldamento di quello che appare alla temperatura più alta. Se il doppio picco di fusione fosse associato ad un processo di fusione, ricristallizzazione e rifusione sia la temperatura di fusione che il ΔH di fusione, del picco alla temperatura più alta dovrebbero diminuire all'aumentare della velocità di riscaldamento, perché il riscaldamento rapido dovrebbe impedire fenomeni di ricristallizzazione. Siccome non si osservano sostanziali cambiamenti della temperatura e del ΔH di fusione, il doppio picco di fusione osservato si è detto essere originato dalla presenza di due differenti specie cristalline a differente stabilità.

Si è cercato quindi, di determinare sperimentalmente le condizioni per l'ottenimento di ulteriori forme cristalline del sPBD12, laddove esse esistano, per poi eventualmente risolverne le strutture.

Negli anni scorsi, nell'intento di determinare le condizioni sperimentali per l'ottenimento di una ulteriore forma cristallina del sPBD12, sono state effettuate cristallizzazioni dal fuso sotto pressa e trattamenti di ricottura e/o stiro. Nessuno di questi processi ha però permesso l'ottenimento di una forma cristallina del sPBD12 diversa da quella *trans* planare già nota.

È noto che per molti polimeri, quali il polistirene⁶ e i polistireni sostituiti^{33,34} la cristallizzazione da soluzione porta all'ottenimento di forme polimorfe e/o clatrati (composti contenenti all'interno del reticolo cristallino formato dalle molecole di polimero, molecole di solvente) caratterizzati da una struttura cristallina con catene in conformazione elicoidale. Sono state quindi effettuate cristallizzazioni da soluzione, utilizzando solventi e condizioni differenti sia sul campione più stereoregolare P1206 che sul P1224 che ha una stereoregolarità del 51%. I solventi utilizzati sono xilene, toluene, benzene, diossano, cloroformio, tricloroetilene e dimetilformaldeide (DMF). È risultato evidente che i campioni di sPBD12 meno stereoregolari, a parità di volume di solvente utilizzato, di temperatura e di potenza di agitazione si sciolgono molto più

facilmente rispetto ai campioni più stereoregolari. In realtà il campione più stereoregolare P1206 (95% di [rrrr]) siamo riusciti a scioglierlo solo con lo xilene. È noto che il tipo di solvente così come la temperatura di cristallizzazione del polimero possono influenzare il tipo di forma polimorfa ottenuta.

Nelle cristallizzazioni da soluzioni, il campione polimerico è stato disciolto per agitazione, nel solvente ad una temperatura di circa 10-50°C al di sotto della temperatura di ebollizione del solvente scelto. Dopo la solubilizzazione del polimero è stata fatta evaporare la maggior parte del solvente per riscaldamento ad una temperatura superiore di quella ambiente di circa 20°C, dopo di che il polimero è stato lasciato cristallizzare a temperatura ambiente. Nemmeno per cristallizzazione a temperatura ambiente di soluzioni dei suddetti solventi siamo riusciti ad ottenere campioni di sPBD12 caratterizzati da una struttura cristallina diversa da quella già nota, così come testimoniato dai profili di diffrazione dei raggi X dei campioni cristallizzati da diversi solventi (figura 3.6).

Ulteriori tentativi sono stati effettuati stirando films ottenuti dal casting di campioni di sPBD12 con alcuni solventi (xilene e toluene). Ancora una volta abbiamo ottenuto la forma cristallina nota del sPBD12 così come testimoniato dal confronto delle immagini di diffrazione ottenute con quelle riportate in letteratura⁹ (figura 3.7).

In tabella 3.4 è riportato un confronto tra le posizioni e le intensità dei riflessi letti negli spettri di figura 3.7a 3.7c e 3.7 b. Da questo confronto si deduce che le posizioni e le intensità dei riflessi risultano sostanzialmente le stesse in tutti e tre i casi, e relative alla stessa forma cristallina nota del sPBD12.

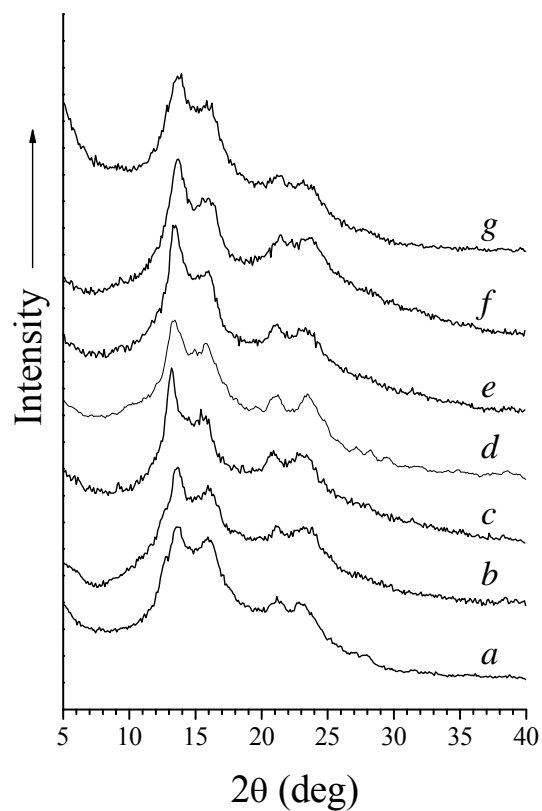


Figura 3.5. Profili di diffrazione dei raggi X di campioni di sPBD12 P1206 (unità di addizione 1,2 = 99% e percentuale di pentadi [rrrr] = 95%) e P1224 (unità di addizione 1,2 = 90% e percentuale di pentadi [rrrr] = 51%) cristallizzati a temperatura ambiente da soluzioni di diversi solventi; *a*) P1206 sciolto in xilene, *b*) P1224 sciolto in toluene, *c*) P1224 sciolto in benzene, *d*) P1224 sciolto in diossano, *e*) P1224 sciolto in cloroformio, *f*) P1224 sciolto in tricloroetilene e *g*) P1224 sciolto in DMF.

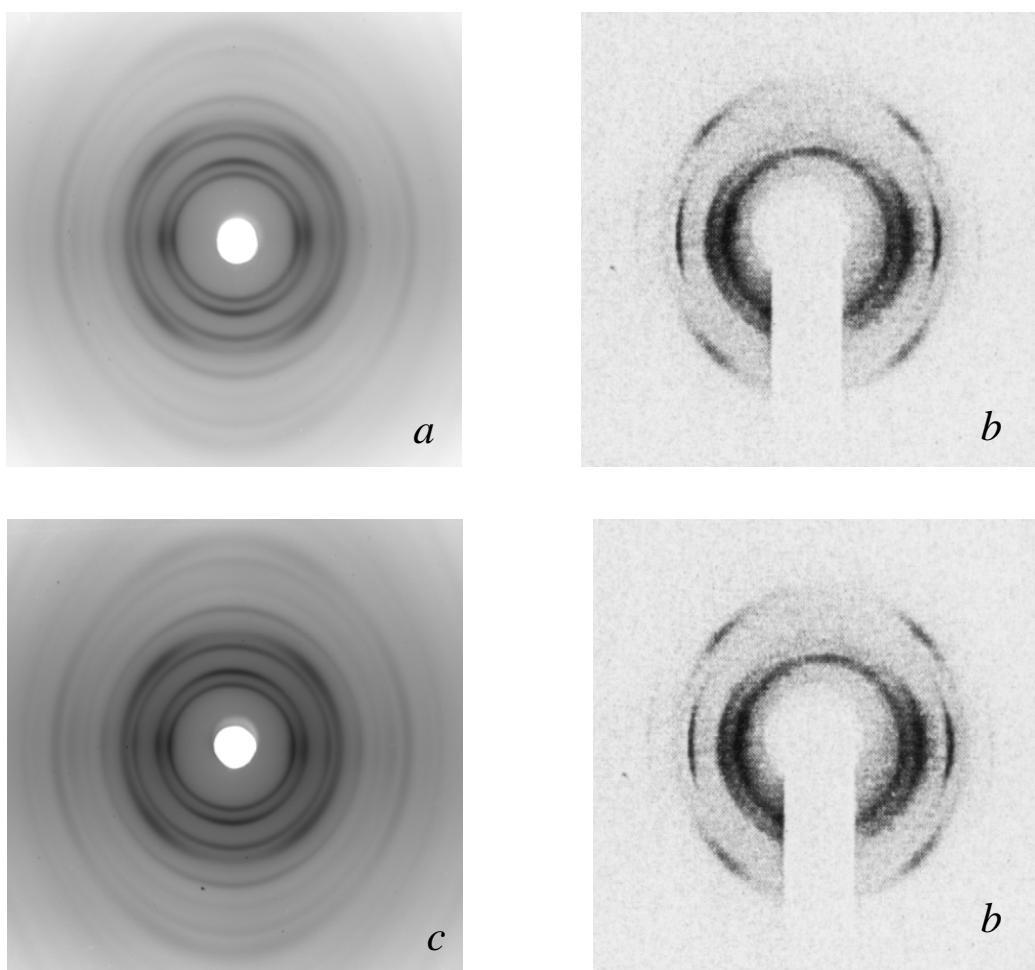


Figura 3.6. *a)* Immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra del campione sPBD12 (P1206) (unità di addizione 1,2 = 99% e percentuale di pentadi [rrrr] = 95%) orientata stirando ad una deformazione $\varepsilon = 250\%$ un film ottenuto da casting con Xilene. *b)* Immagine di diffrazione dei raggi X riportata in letteratura per una fibra di sPBD12 stirato, con temperatura di fusione di 154°C . *c)* Immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra del campione sPBD12 (P1224) (unità di addizione 1,2 = 90% e percentuale di pentadi [rrrr] = 51%) orientata stirando ad una deformazione $\varepsilon = 200\%$ un film ottenuto da casting con toluene.

Tabella 3.4. Angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d) e intensità (I) delle immagini di diffrazione delle figure 3.7a, 3.7c e 3.7b.

Profilo di figura 3.7 a				Spettro di figura 3.7 c			Spettro di figura 3.7b		
2θ (deg)	d (Å)	I	ℓ	2θ (deg)	d (Å)	I	2θ (deg)	d (Å)	I
13.50	6.56	vs	0	13.56	6.53	vs	13.41	6.60	vs
16.05	5.52	vs	0	15.82	5.60	vs	16.14	5.49	vs
21.30	4.17	s	0	21.30	4.17	s	21.15	4.20	s
23.35	3.81	s	1	23.55	3.78	s	23.41	3.80	s
27.95	3.19	w	0	28.25	3.16	w			
31.95	2.80	vw	0	31.90	2.81	vvw			
35.15	2.55	vvw	0	35.35	2.54	vvw			
38.40	2.34	w	0	38.35	2.35	vw			

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole, vvw = molto molto debole.

3.1.4 Studi di folds con rientro adiacente del sPBD12 mediante la meccanica molecolare

Negli ultimi anni sono stati effettuati calcoli di meccanica molecolare sia sulla conformazione della catena sia sulla struttura cristallina del sPBD12, ottenendo risultati in buon accordo con i dati sperimentali.^{1, 4, 38} Tali studi hanno evidenziato che catene altamente estese con simmetria *tcm* hanno una energia più bassa rispetto a catene elicoidali con simmetrie *s*(2/1)2. Inoltre analisi di impacchettamento delle catene con simmetrie *tcm*, effettuate considerando tutti i gruppi spaziali ortorombici con gli stessi elementi di simmetria della catena isolata, hanno evidenziato che il migliore impacchettamento lo si ottiene con il gruppo spaziale *Pcam*.

Come già accennato, recentemente, con l'avvento di nuovi sistemi catalitici capaci di sintetizzare polimeri con un elevato controllo della regolarità costituzionale e configurazionale, sono stati riportati in letteratura diversi studi sul comportamento termico, cinetiche di cristallizzazione e morfologia del sPBD12 e sue blends con il polibutadiene atattico.^{37, 39-42} In particolare, gli studi morfologici hanno evidenziato che la crescita delle lamelle di sPBD12 avviene lungo la direzione dell'asse *b* cristallografico.⁴¹

In questo progetto di tesi di dottorato abbiamo quindi studiato l'impacchettamento delle catene del sPBD12, ma prestando particolare attenzione ai modelli di fold con

rientro adiacente. Tale studio è stato condotto mediante la meccanica molecolare, utilizzando i seguenti campi di forza: Universal 1.02,⁴³ Dreiding,⁴⁴ MM2_85⁴⁵ e Compass.⁴⁶ Inoltre durante i nostri calcoli sono stati presi in considerazione non solo le interazioni degli atomi nella catena ripiegata, ma anche gli atomi dei fold circostanti e quelli appartenenti al cristallo. Studi riportati in letteratura di modelli di folds con rientro adiacente di diversi polimeri sintetici, sono sempre focalizzati su folds isolati.⁴⁷⁻⁵⁶ Inoltre è stato calcolato il Lavoro di Fold che abbiamo confrontato con quello ricavato da dati sperimentali e in particolare da cinetiche di cristallizzazione.⁴⁰

3.1.4.1 Analisi del modo di impacchettamento

La struttura cristallina di partenza della nostra analisi è quella riportata da Natta e Corradini.⁹ In figura 3.8 è riportata una proiezione lungo l'asse *c* di una porzione di struttura cristallina dove le catene in conformazione *trans* planare sono posizionate in filari lungo l'asse *b*. Inoltre sono rappresentati i principali elementi di simmetria del gruppo spaziale *Pcam*.

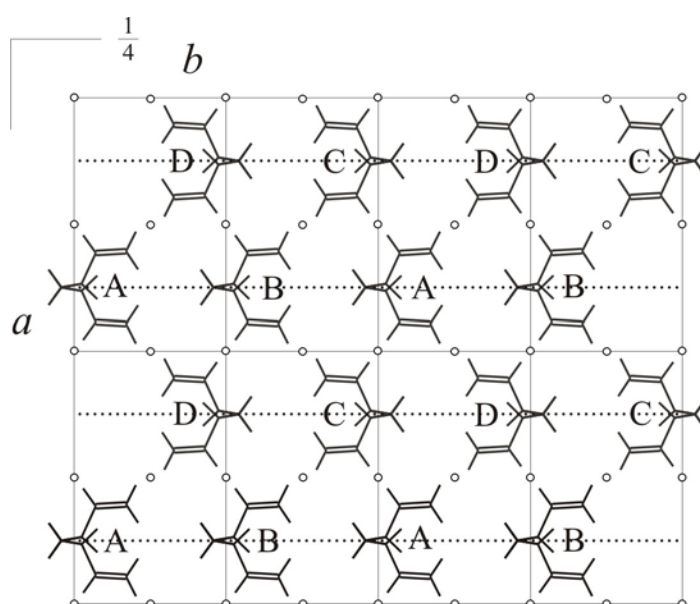


Figura 3.8. Proiezione lungo l'asse *c* di una porzione di struttura cristallina di sPBD12 nel gruppo spaziale *Pcam* con l'indicazione dei più importanti elementi di simmetria. Tutte le catene hanno la stessa conformazione. Le lettere maiuscole indicizzano le singole catene in base al tipo di interazioni che si verificano fra le stesse.

È stato assunto come ipotesi che durante la crescita di un cristallo si verifica un susseguirsi di posizionamento di catene che vanno a formare un filare adiacente ad uno precedentemente costituito. Le possibili direzioni in cui la crescita di un cristallo può avvenire sono $[100]$, $[010]$, $[110]$ e $[1\bar{1}0]$ che sono rappresentate nella figura 3.9(a), 3.9(b), 3.9(c) e 3.9(d) rispettivamente. Analizziamo adesso i singoli casi. Nel caso della crescita del filare lungo la direzione $[100]$, si osserva che il posizionamento della catena indicata come A nella figura 3.9(a) comporta tre interazioni nonbonded con le catene posizionate nel cristallo, $A\cdots B$, $A\cdots C$ e $A\cdots D$, mentre il posizionamento della successiva catena nello stesso filare indicata con B produrrà le interazioni $B\cdots A$, $B\cdots C$ e $B\cdots D$. Nel caso della crescita lungo la direzione $[010]$, la catena indicata con A in figura 3.9(b) comporta due interazioni nonbonded con le catene già posizionate nel cristallo, $A\cdots B$ e $A\cdots C$, mentre il posizionamento della catena successiva nello stesso filare indicata con C produrrà quattro interazioni nonbonded ($C\cdots A$, due $C\cdots B$ e $C\cdots D$). Continuando, il posizionamento lungo la direzione $[110]$ della catena indicata da A nella figura 3.9(c), comporta le tre interazioni $A\cdots B$, $A\cdots C$ e $A\cdots D$, mentre il posizionamento della successiva catena indicata con C, produrrà con le altre catene già posizionate le interazioni $C\cdots A$, $C\cdots B$ e $C\cdots D$. E ancora, la crescita lungo la direzione $[1\bar{1}0]$ della catena indicata da A nella figura 3.9(d), comporta tre interazioni nonbonded (una $A\cdots B$ e due $A\cdots C$), mentre il posizionamento della successiva catena indicata con D, produrrà con le altre catene già posizionate le interazioni $D\cdots A$ (due), $D\cdots C$. Bisogna inoltre tener conto che le interazioni di tipo $A\cdots C$ e $D\cdots B$ sono energeticamente favorite rispetto a quelle di tipo $A\cdots B$ e $C\cdots D$, a loro volta favorite rispetto a quelle di tipo $B\cdots C$ e $A\cdots D$. Tale affermazione nasce dall'analisi dei valori dei termini energetici nonbonded generati dalle interazioni esistenti tra le coppie di catena nei punti di minima energia delle strutture cristalline ottenute per mezzo delle diverse funzioni di potenziale (Tabella 3.5). Sulla base di queste considerazioni ne risulta che la crescita del cristallo lungo le direzioni $[010]$ e $[1\bar{1}0]$ richiede una energia di impacchettamento più alta rispetto a quella che avviene lungo le direzioni $[100]$ e $[110]$. Quindi se la direzione di crescita del cristallo è controllata da fattori energetici si deve assumere che sono preferite la $[100]$ e la $[110]$.

Tabella 3.5. Valori dei termini energetici nonbonded (kJ·(moli di unità di ripetizione⁻¹)) generati dalle interazioni tra le coppie di catene indicate (figura 3.8) ottenute dalle minimizzazioni della struttura cristallina di sPBD12 nel gruppo spaziale *Pcam* con le funzioni di potenziale indicate.

Coppie di catene interagenti	Universal 1.02	Dreiding	MM2_85	Compass
A···B	-9.6	-6.7	-6.6	-6.0
A···C	-14.9	-10.6	-9.6	-9.2
A···D	-6.2	-4.5	-5.3	-4.7

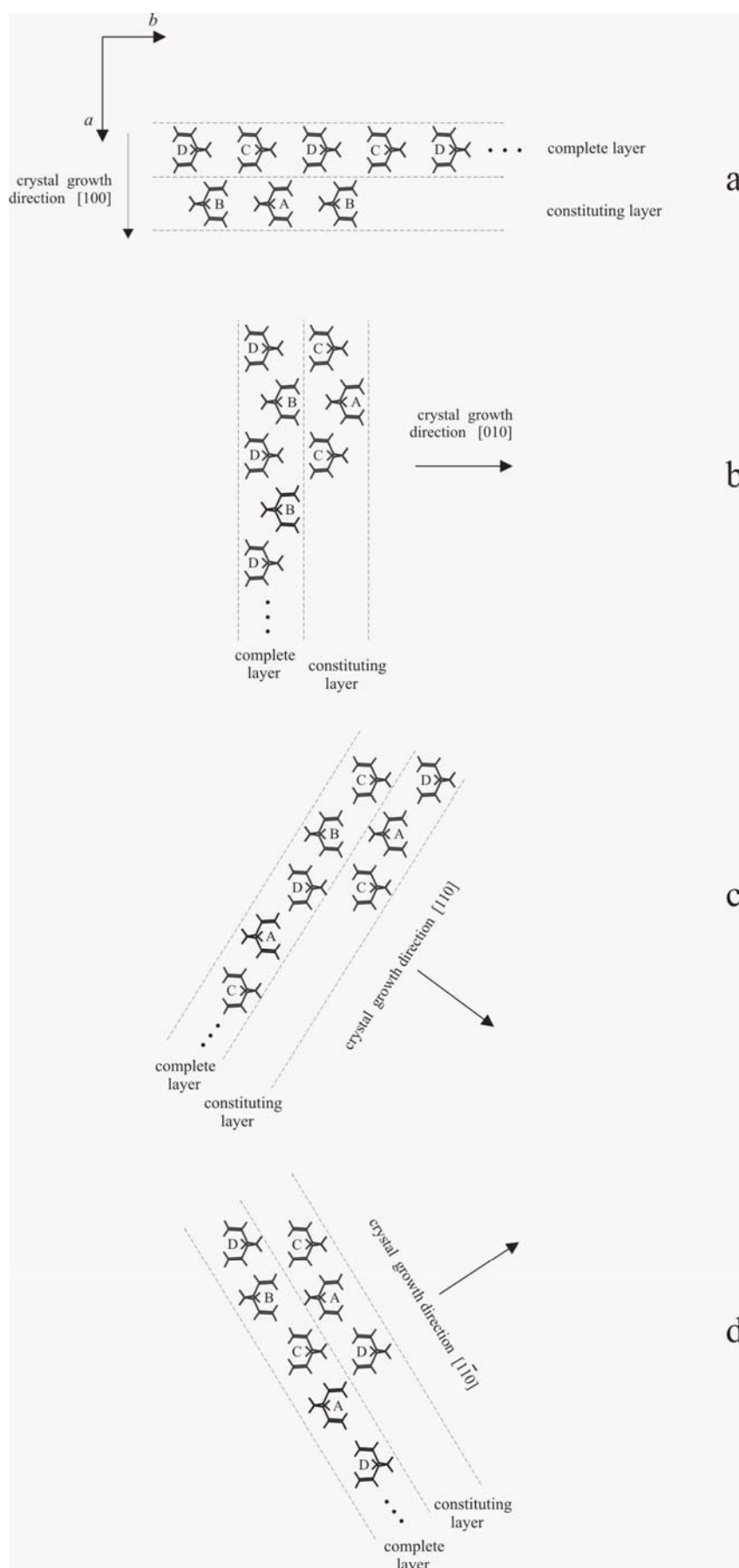


Figura 3.9. Schema della crescita di un cristallo di sPBD12 nelle quattro direzioni indicate.

3.1.4.2. *Folds con rientro adiacente*

Come è noto, cristallizzazioni con un basso sottoraffreddamento favoriscono folds con rientro adiacente ed in particolare nel caso di cristalli singoli lamellari tali tipi di fold sono in alta percentuale⁵⁷. Sono stati esaminati diversi possibili modelli di fold con rientro adiacente lungo i piani [100] e [110] e sono state calcolate le corrispondenti energie con l'ausilio della meccanica molecolare.

La catena polimerica ripiegata è stata considerata come una catena composta da un tratto iniziale appartenente al cristallo con conformazione regolare, un tratto centrale, costituente il vero e proprio fold, con conformazione irregolare e un tratto finale appartenente anche esso al cristallo con conformazione regolare. È stato considerato che gli atomi appartenenti alle porzioni iniziali e finali delle catene debbano assumere le posizioni cristallografiche dettate dal gruppo spaziale (*Pcam*) e che non debbano verificarsi forti interazioni repulsive fra atomi dei singoli fold, né fra atomi appartenenti a fold diversi, né fra atomi appartenenti ai fold e quelli appartenenti al cristallo. Inoltre, è stato assunta una superficie di fold infinita, completamente ricoperta da fold con rientro adiacente. Essa è perpendicolare all'asse di catena e attraversa gli atomi di carbonio del gruppo metilenico che sono alla stessa altezza. La figura 3.10 riporta una rappresentazione schematica di una catena ripiegata con l'indicazione dei principali parametri interni del fold e dei valori dei principali parametri interni della catena di sPBD12 nel cristallo. Ciascun modello di fold è stato costruito congiungendo i due atomi del backbone sopra la superficie di fold appartenenti a due catene adiacenti scelte in modo tale che la catena ripiegata generata ha costituzione e configurazione regolare. La regolarità configurazionale richiede che per la superficie di fold assunta, i fold nel piano (100) e quelli nel piano (110) siano costituiti da un numero di unità monomeriche pari e dispari, rispettivamente. Sono stati costruiti diversi modelli di fold aventi sia la stessa lunghezza sia lunghezze diverse.

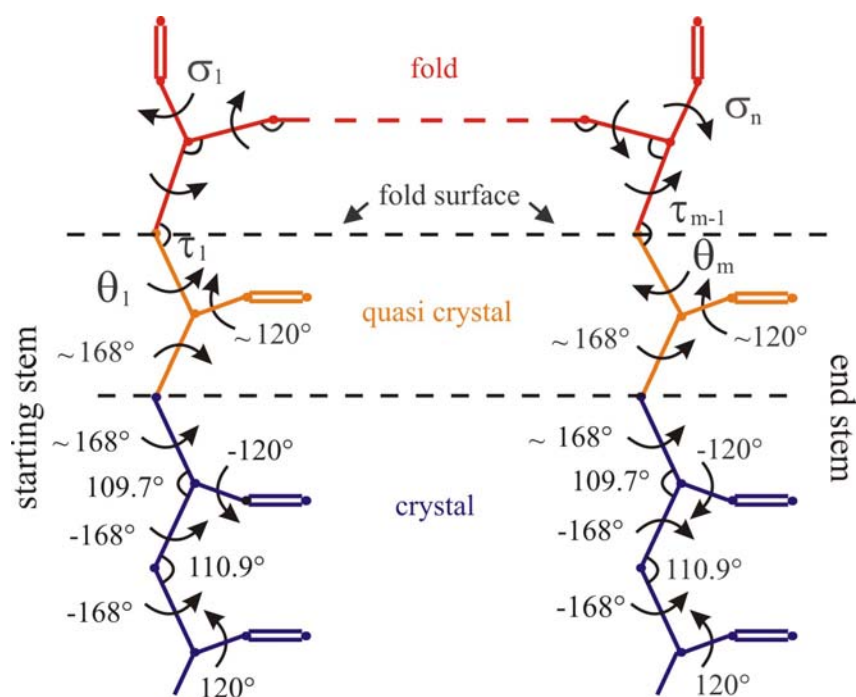


Figura 3.10. Rappresentazione schematica di una catena ripiegata di sPBD12 con l'indicazione dei principali parametri interni del fold e la superficie di fold.

Le minimizzazioni energetiche sulle catene ripiegate sono state effettuate in due step. Nel primo step è stata effettuata una minimizzazione energetica bloccando gli atomi al di sotto della superficie di fold nelle posizioni cristallografiche e lasciando liberi quelli appartenenti al fold. I modelli corrispondenti ai punti di minima energia sono stati chiamati “modelli ottimizzati”. Nel secondo step è stata effettuata una minimizzazione energetica durante la quale agli atomi appartenenti alle unità monomeriche prossime alla superficie di fold, una appartenente al tratto iniziale della catena ripiegata, l'altra appartenente al tratto finale, è stato permesso di muoversi dalle posizioni cristallografiche. Riepilogando, nel primo step si effettua una minimizzazione del solo fold, bloccando nelle posizioni cristallografiche gli atomi appartenenti al tratto iniziale e finale della catena ripiegata, mentre nel secondo step si permette agli atomi appartenenti alle unità monomeriche che fanno parte ancora del cristallo e che sono prossime al fold di raggiungere in modo graduale le posizioni energeticamente favorite. In questo modo tutte le interazioni sfavorevoli vengono gradualmente rimosse e si consente alla catena un graduale rientro nel cristallo. I modelli corrispondenti ai punti di minima energia del secondo step sono stati chiamati “modelli raffinati”. Le minimizzazioni energetiche sono state effettuate utilizzando come campi di forza Universal 1.02⁴³, Dreiding⁴⁴,

MM2_85⁴⁵ e Compass⁴⁶. Fra i diversi modelli di fold ottimizzati, sono stati selezionati quelli che nel successivo raffinamento hanno fornito modelli con bassa energia. La sequenza degli angoli di torsione del backbone dei modelli selezionati sono mostrati nella tabella 3.6. Per quanto riguarda i fold nel piano (110) un solo modello, energeticamente accettabile è stato trovato (modello 6 della tabella 3.6)

Tabella 3.6. Sequenze degli angoli di torsione del backbone dei folds ottimizzati. n è il numero delle unità monomeriche che costituiscono il fold. T, G, e A corrispondono agli angoli di torsione di 180°, 60° e 120° rispettivamente con un errore del $\pm 15^\circ$. Il simbolo (~) corrisponde ad angoli di torsione che differiscono più di 15° e meno di 30° rispetto ai valori esatti.

	n	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	θ_7	θ_8	θ_9	θ_{10}	θ_{11}	θ_{12}	θ_{13}	θ_{14}	θ_{15}	θ_{16}
1	4	T(~)	A ⁻ (~)	T(~)	G ⁻ (~)	T	A ⁻	G ⁻ (~)	G ⁺ (~)	T	T						
2	4	T(~)	T(~)	T	G ⁻	A ⁺ (~)	T	T(~)	G ⁻	A ⁻ (~)	T(~)						
3	4	T(~)	G ⁻	A ⁺ (~)	G ⁻ (~)	T	A ⁺	G ⁺	G ⁻	T	T						
4	6	T	T(~)	T	A ⁺	T(~)	G ⁻	G ⁺ (~)	G ⁺	T	G ⁺	T	T	T	T		
5	6	T	T(~)	T(~)	T(~)	T(~)	G ⁺	A ⁻	G ⁺	T	T	T	T(~)	T	T(~)		
6	7	T	T	T	A ⁺	T	T	T	G ⁺ (~)	G ⁺ (~)	T(~)	A ⁺	T	T	T	T(~)	T

Dopo ciascuna minimizzazione è stata isolata una catena ripiegata e calcolata, per ciascun campo di forza, l'energia conformazionale (E_{conf}) dovuta alle interazioni interne al fold e quelle tra gli atomi del fold e quelli dei tratti iniziali e finali della catena ripiegata. È stata calcolata l'energia richiesta a ripiegare la catene (E_{fold}) come $E_{\text{fold}} = E_{\text{conf}} - E_{\text{rif}}$, dove E_{rif} è, per ciascun campo di forza, l'energia di una porzione di catena isolata avente la stessa lunghezza del fold e la stessa conformazione trovata nel cristallo dal medesimo campo di forza. In tabella 3.7 sono riportati i valori delle E_{fold} dei migliori modelli di fold ottimizzati, ottenuti dai campi di forza utilizzati, mentre in tabella 3.8 sono riportati i corrispondenti modelli raffinati. Il numero di unità monomeriche indicate nella tabella (n) comprende sia le unità monomeriche al disopra della superficie di fold, sia quelle subito al disotto della stessa. Si può osservare che i modelli di fold

ottimizzati hanno valori di E_{fold} sempre più alti dei corrispondenti modelli raffinati, in particolar modo i modelli 1, 2 e 3. Inoltre il modello raffinato di fold 6, il solo considerato nel piano (110), ha un'energia sostanzialmente più elevata.

Tabella 3.7. Valori delle E_{fold} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) dei fold ottimizzati ottenuti per mezzo dei campi di forza indicati. n è il numero delle unità monomeriche che formano il fold.

	n	Universal 1.02	Dreiding	MM2_85	Compass
1	4	226.5	183.5	100.4	96.2
2	4	187.6	144.3	85.4	88.2
3	4	126.0	104.5	67.8	58.6
4	6	83.5	86.5	45.0	51.9
5	6	146.1	110.1	68.5	58.4
6	7	131.0	134.2	57.7	69.4

Tabella 3.8. Valori delle E_{fold} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) dei fold raffinati ottenuti per mezzo dei campi di forza indicati, dove ciascun fold è stato ottenuto dal raffinamento del corrispondente fold ottimizzato.

	Universal 1.02	Dreiding	MM2_85	Compass
1	87.8	81.0	42.8	39.9
2	89.6	73.5	37.9	41.9
3	87.2	71.6	41.1	41.2
4	65.5	69.2	29.1	36.2
5	75.6	92.9	49.6	49.5
6	101.5	101.3	42.8	55.9

Riassumendo, i migliori modelli nei piani (100) e (110) sono costituiti da quattro e cinque unità monomeriche rispettivamente (non considerando quelle al disotto della superficie di fold). Infatti, fold più lunghi producono forti interazioni repulsive con gli altri fold adiacenti. I valori di E_{fold} dei cinque modelli raffinati nei piani (100) per ciascun campo di forza, sono del tutto simili. Questo sta ad indicare che per il sPBD12 è possibile realizzare in questi piani diversi modelli con differenti conformazioni energeticamente simili. Al contrario, è poco probabile che l'unico fold raffinato nei piani (110) possa realizzarsi, visto i termini energetici più elevati. In figura 3.11 sono mostrate due diverse visuali del modello raffinato 4 ottenuto utilizzando con MM2_85 come campo di forza, mentre in figura 3.12 è mostrato una porzione di cristallo completamente ricoperto dallo stesso fold. I valori di E_{fold} ottenuti con le funzioni di potenziale Universal 1.02 e Dreiding sono più alti di quelli ottenuti con MM2_85 e Compass. Questo è dovuto al fatto che le prime due contengono termini di torsione e di bending che non sono adeguatamente compensate dai termini di van der Waals o cross.

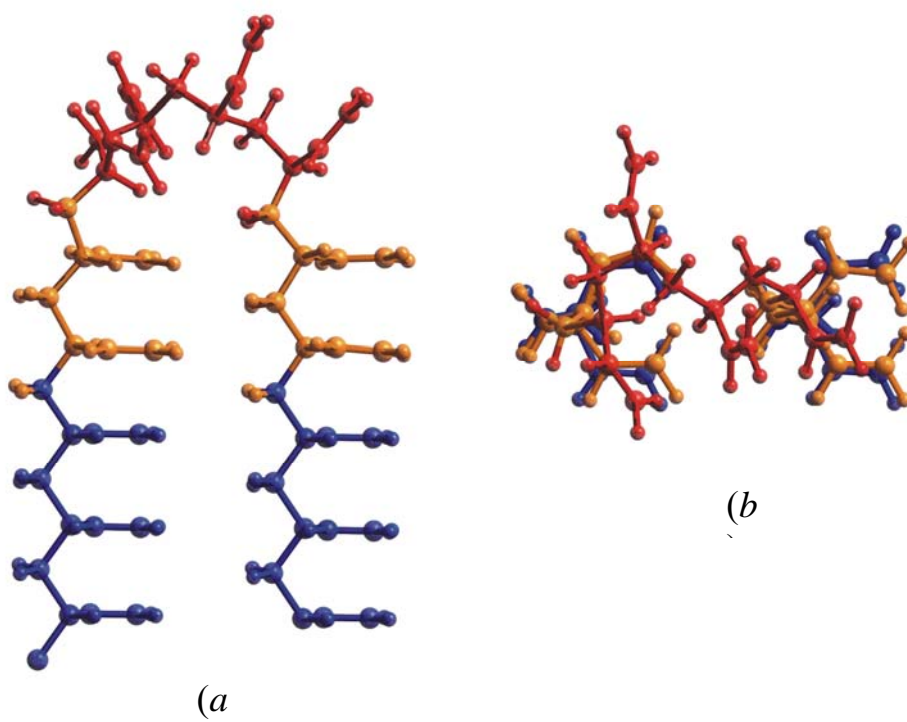


Figura 3.11. Fold 4 raffinato ottenuto per mezzo della funzione di potenziale MM2_85. (a): Proiezione lungo l'asse a . (b): proiezione lungo l'asse c .

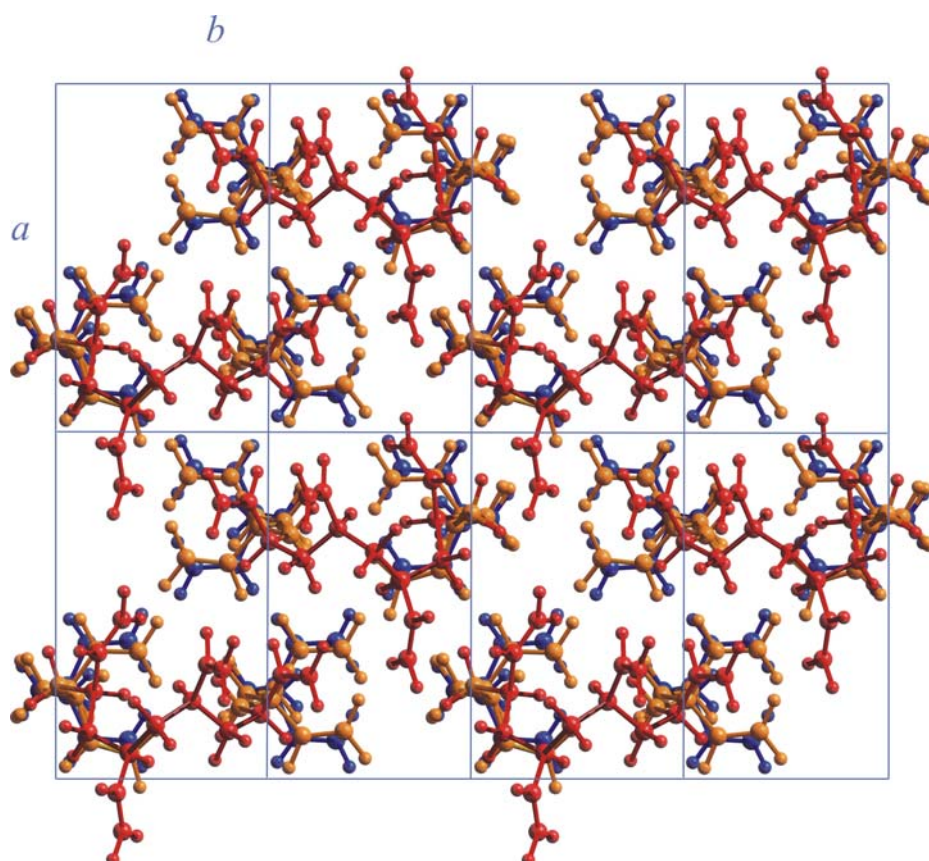
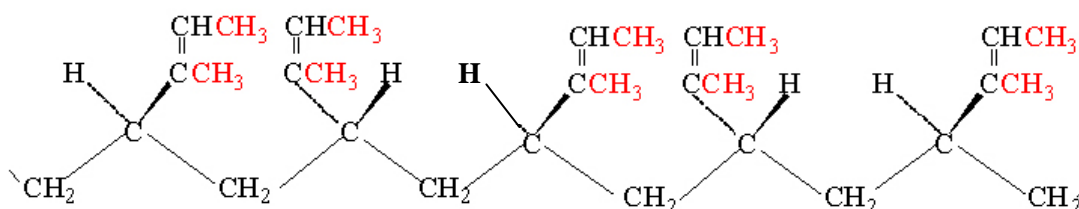


Figura 3.12. Porzione di cristallo di sPBD12 vista lungo la direzione c completamente ricoperta dal fold 4 raffinato ottenuto dalla funzione di potenziale MM2_85.

I valori di E_{fold} calcolati sono stati confrontati con il lavoro di fold q , ricavabile dall'energia libera superficiale per mezzo dell'equazione $q = 2\sigma_e a_0 b_0$, dove $a_0 b_0$ è l'area della sezione interessata dal fold (nel nostro caso 36.2 \AA^2). I valori di σ_e , derivante da dati sperimentali basati su cinetiche di cristallizzazioni,⁴⁰ è di $69 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ed il corrispondente valore di q per i fold nei piani (100) è $32 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. I valori medi delle E_{fold} dei cinque fold raffinati per i piani (100) sono $40 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $42 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ per MM2_85 e Compass, rispettivamente. Questi valori sono quindi in buon accordo con i dati sperimentali, considerando anche che questi ultimi sono affetti da una grossa incertezza in quanto derivano da equazioni contenenti valori sperimentali e parametri arbitrari.

3.2 Il 1,2-poli(*E*-3-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [sEP3MPD12]

Nel corso di questi anni ci sono stati forniti diversi campioni di 1,2-poli(*E*-3-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [sEP3MPD12] preparati essenzialmente con due tipi di sistemi catalitici a base di ferro e alchilalluminio [(bipi)₂FeEt₂-MAO ed (bipi)₂FeCl₂-MAO; bipi = 2,2'-bipiridina]. Partendo da una miscela di isomeri *E* e *Z* del 3-metil-1,3-pentadiene tali sistemi catalitici consentono una polimerizzazione di tipo 1,2 del solo isomero *E* ed il polimero derivante è altamente sindiotattico.¹³ Nello schema 4 è riportata una porzione di catena del sEP3MPD12 comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal sPBD12 per la sostituzione di due atomi di idrogeno con due gruppi metili (in rosso). Il doppio legame nel gruppo laterale è in configurazione *trans*.



schema 4

3.2.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Per i nostri studi disponevamo di diversi campioni di sEP3MPD12 sintetizzati con i due sistemi catalitici. Per semplificare verranno riportati soltanto un campione per ciascun sistema catalitico utilizzato. In particolare il campione etichettato come C1 è stato sintetizzato a 0°C con il sistema (bipi)₂FeEt₂-MAO, mentre il campione etichettato come T90R è stato sintetizzato a -30°C con il sistema (bipi)₂FeCl₂-MAO. I campioni sono stati inizialmente caratterizzati tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC.

Diffrazione dei raggi X

In figura 3.13 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X dei campioni tal quali insieme al profilo di diffrazione della parte amorfa. Il profilo del campione amorfo è stato ottenuto raccogliendo il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione fuso e poi estrapolato a temperatura ambiente. Infatti, questo polimero, analogamente alle altre

poliolefine studiate, mostra una elevata velocità di cristallizzazione che non ha permesso di ottenere un campione amorfo per fusione e raffreddamento veloce in azoto liquido. In figura 3.14 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X del campione C1 al variare della temperatura. Il campione risulta completamente amorfo già nel profilo di diffrazione raccolto a 240°C. In figura 3.15 sono riportati i valori di 2θ ai quali si registrano i massimi di intensità nei profili di diffrazione del campione amorfo alle varie temperature. Il profilo dell'amorfo è stato corretto spostando il valore di 2θ a cui si registra il massimo di intensità di diffrazione alle alte temperature, al valore estrapolato a temperatura ambiente.

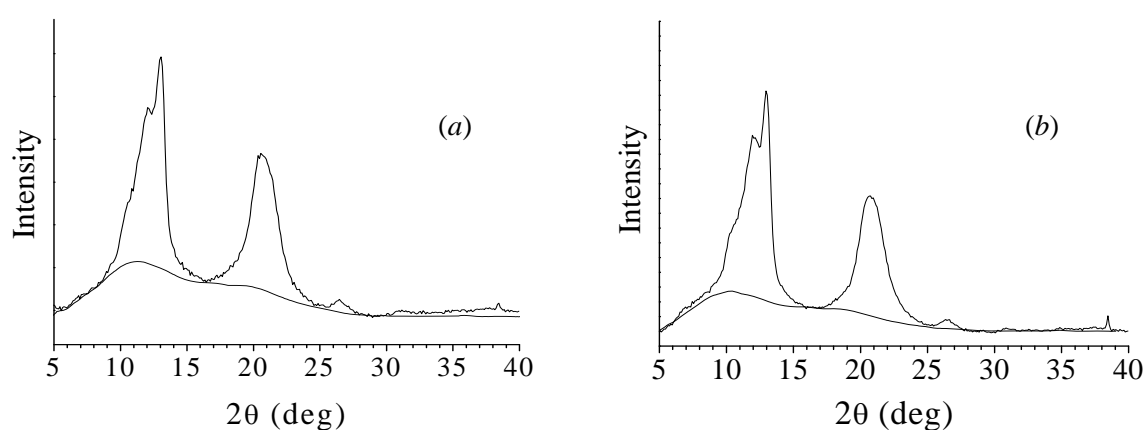


Figura 3.13. Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni tal quali di sEP3MPD12 C1 (a) e T90R (b); è riportato il profilo della fase amorfa.

I profili di diffrazione dei due campioni sono quasi coincidenti. Una piccola differenza si nota sulla migliore risoluzione dei primi due riflessi ($2\theta = 11.95^\circ$ e $2\theta = 12.95^\circ$) del profilo relativo al campione T90R. Questo, come già accennato in precedenza, indica una dimensione maggiore dei cristalli (legge di Scherrer). Entrambi i campioni presentano una cristallinità del 65% circa.

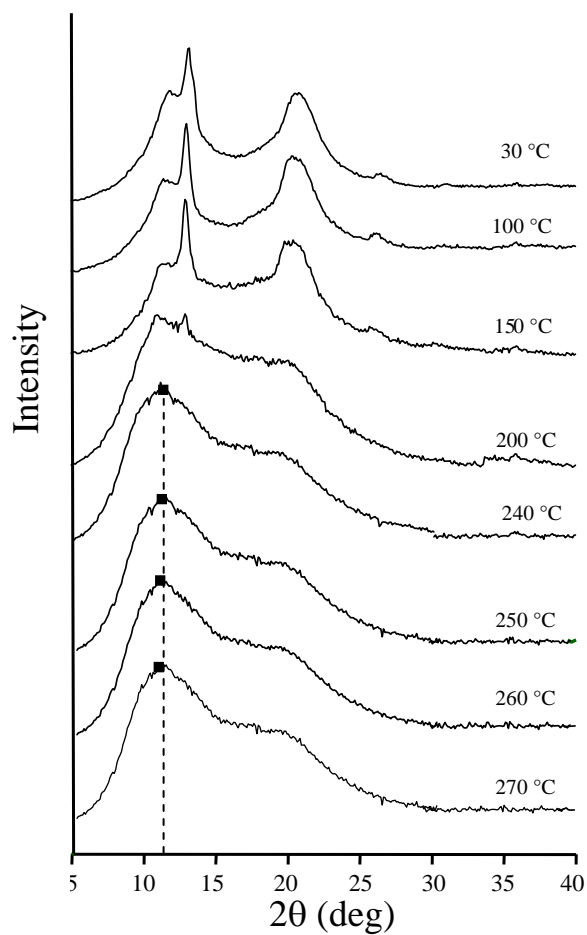


Figura 3.14. Profili di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di sEP3MPD12 (campione C1) alle diverse temperature indicate.

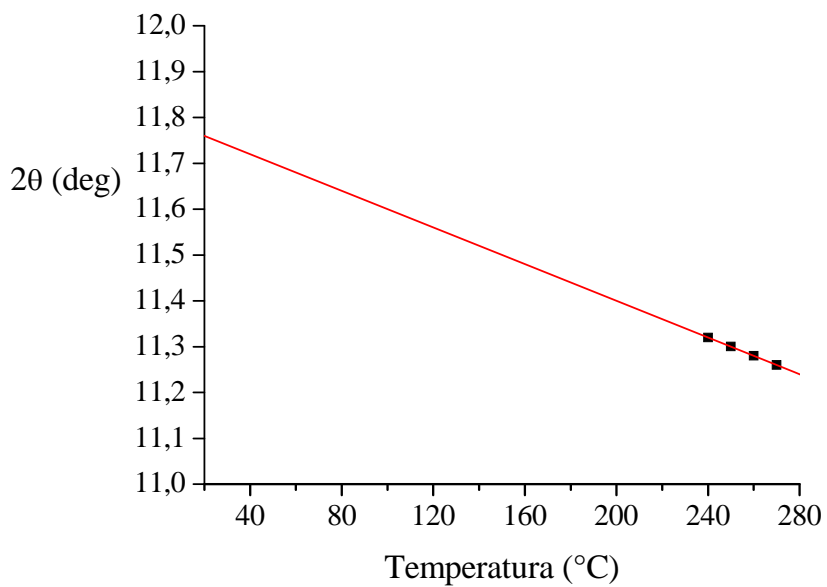


Figura 3.15. Valori di 2θ ai quali si registrano i massimi di intensità nei profili di diffrazione del campione amorfo (figura 3.14) in funzione della temperatura, ed estrapolazione a temperatura ambiente.

Analisi DSC

Nella figura 3.16 sono riportati i diagrammi DSC dei campioni C1 e T90R. Si possono osservare i termogrammi relativi al riscaldamento dei campioni tal quali fino ad una temperatura sufficientemente superiore a quella di fusione (a), quelli relativi al raffreddando dei campioni fusi (b) e quelli del riscaldamento dei campioni cristallizzati dal fuso (c).

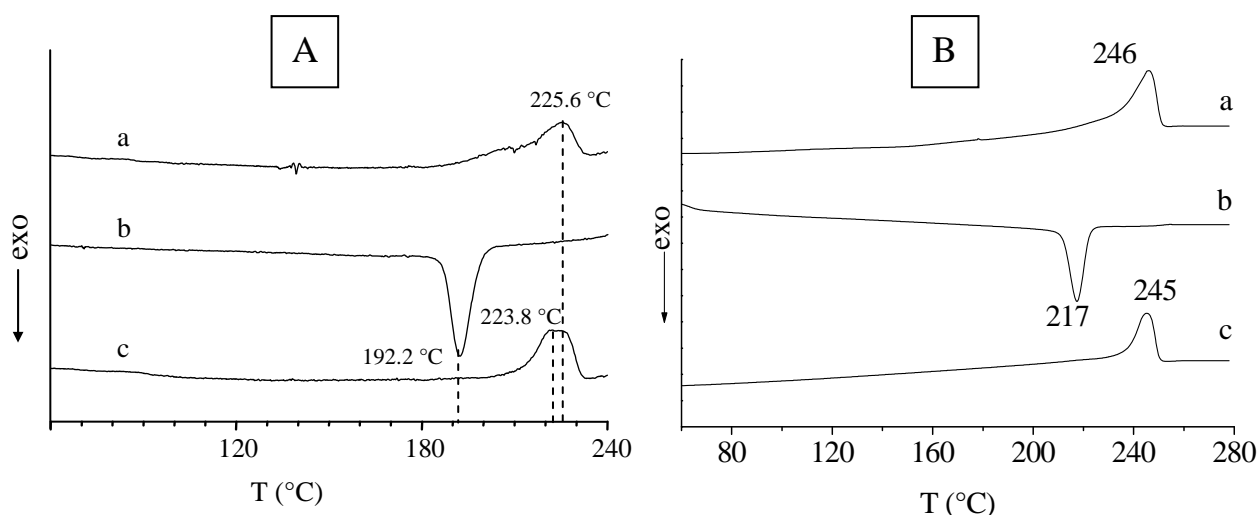


Figura 3.16. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto dei campioni di sEP3MPD12 tal quali C1 (A) e T90R (B); a) curva di riscaldamento del campione tal quale; b) curva di raffreddamento del campione fuso; c) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

L'analisi DSC mostra per entrambi i campioni elevate temperature di fusione e cristallizzazione; inoltre le fusioni del campione tal quale e quelle del cristallizzato dal fuso sono coincidenti. In ogni modo, i termogrammi relativi al campione T90R presentano massimi a temperature più elevate e picchi meno slargati rispetto a quelle relative al campione C1. Questo indica una migliore qualità dei cristalli e dimensioni uniformi degli stessi.

Durante la caratterizzazione del sEP3MPD12 è stato notato che i campioni cristallizzati dal fuso fornivano un profilo di diffrazione decisamente diverso da quello raccolto per i campioni tal quali (Figura 3.17). La figura 3.17 mostra un confronto fra i profili di diffrazione dei raggi X raccolti per il campione T90R tal quale (figura 3.17a), il campione cristallizzato lentamente dal fuso (figura 3.17b) e il campione cristallizzato dal fuso rapidamente con un quench in acqua e ghiaccio (figura 3.17c); sono anche indicate le percentuali di cristallinità. Dai profili raccolti si osserva che il campione

cristallizzato lentamente dal fuso mostra non solo una diminuzione dell'ampiezza a mezza altezza dei primi due riflessi, indice di cristalli più grandi, ma anche uno spostamento delle posizioni degli stessi. In particolare i riflessi posizionati a $2\theta = 11.95^\circ$ e $2\theta = 12.95^\circ$ nel profilo di diffrazione del campione tal quale, si spostano nel profilo di diffrazione del campione cristallizzato lentamente dal fuso a $2\theta = 11.35^\circ$ e $2\theta = 13.25^\circ$ rispettivamente (Figura 3.17 *a* e *b*). Per quanto riguarda il campione cristallizzato rapidamente in acqua e ghiaccio esso mostra un profilo molto simile a quello relativo al campione tal quale (Figura 3.17 *a* e *c*), ma con una minore cristallinità. In realtà, esaminando attentamente il profilo di diffrazione del campione cristallizzato rapidamente (Figura 3.17 *c*) si osserva che anche in questo caso si ha un piccolo spostamento dei due riflessi più intensi, in particolare essi si portano a $2\theta = 11.75^\circ$ e $2\theta = 13.15^\circ$ rispettivamente. Tutto questo fa supporre che la posizione dei due riflessi più intensi dipenda dalla velocità di cristallizzazione del campione dal fuso e che i due estremi siano rappresentati dal campione tal quale e quello raffreddato lentamente all'aria.

Per la determinazione strutturale si è scelto di utilizzare i dati raccolti per il campione T90R che, come poco fa detto, è sembrato essere migliore.

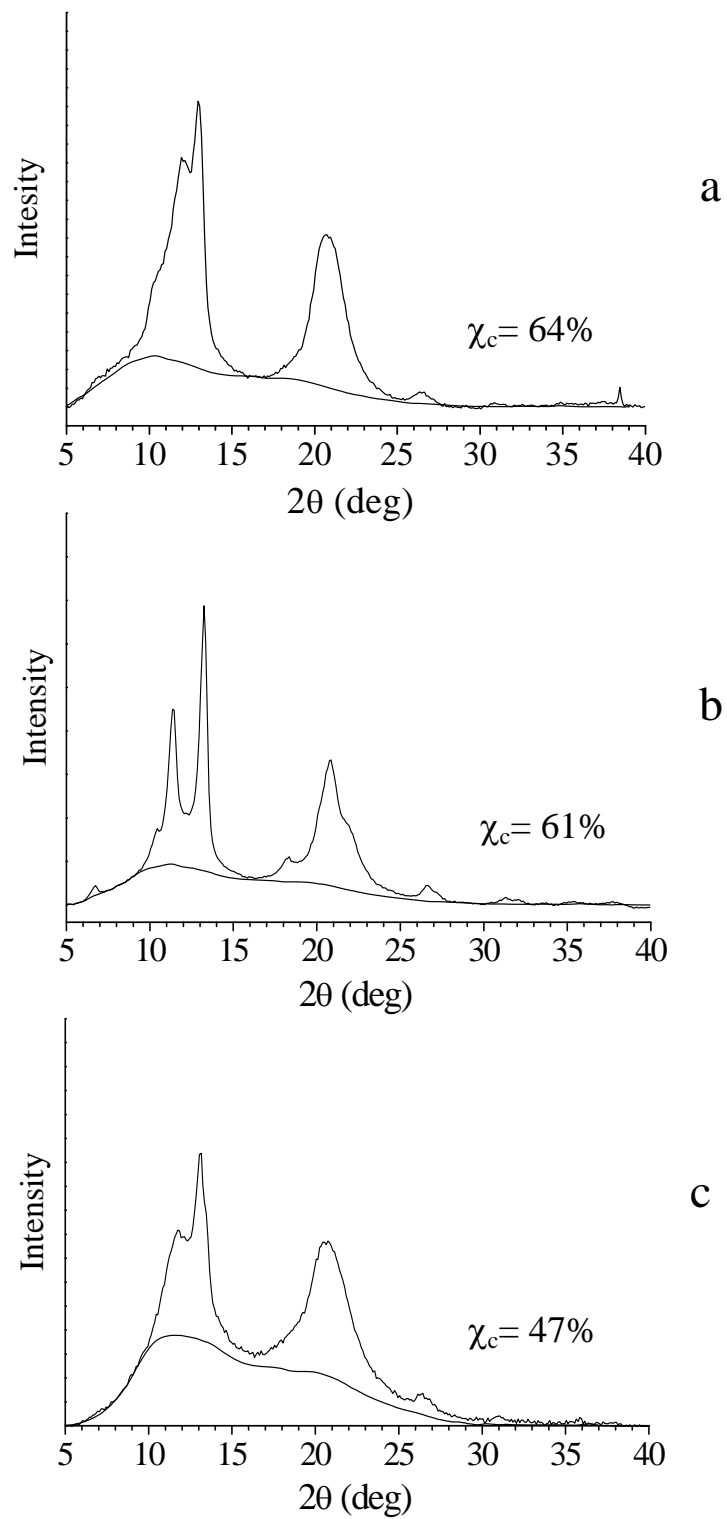


Figura 3.17. Profili di diffrazione dei raggi X del campione di sEP3MPD12 (T90R): *a*) campione tal quale; *b*) campione cristallizzato lentamente dal fuso; *c*) campione cristallizzato rapidamente dal fuso con quench in acqua e ghiaccio.

Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

Come è noto, la maggior parte delle informazioni necessarie per l'indagine strutturale dei cristalli polimerici si ottiene da immagini di diffrazione dei raggi X di campioni in morfologia fibrosa. I cristalli di polimeri sono caratterizzati dall'avere l'asse di catena parallelo ad uno degli assi della cella elementare usualmente indicato come asse *c*. Nei campioni in morfologia fibrosa, i cristalliti si orientano disponendosi con l'asse di catena circa parallelo alla direzione di stiro (asse di fibra). In questo modo la direzione dell'asse di fibra viene a coincidere, almeno approssimativamente, con un asse cristallografico. Gli altri due assi cristallografici dei cristalliti sono invece orientati in modo casuale. Di conseguenza lo spettro di diffrazione dei raggi X che si ottiene da tali fibre è analogo a quello che si ottiene da un singolo cristallo che viene fatto ruotare continuamente attorno ad uno dei suoi assi cristallografici durante l'irraggiamento.

Uno dei principali vantaggi degli spettri di diffrazione dei raggi X di fibra sta nella possibilità di determinare il periodo di ripetizione delle catene polimeriche e, quindi, la lunghezza dell'asse *c* della cella elementare attraverso la relazione:

$$c = \frac{\ell \lambda}{\text{sen}[\text{arctg}(q_\ell/r)]}$$

dove *r* è il raggio della camera cilindrica in mm, *q_ℓ* è la distanza, in mm, tra la linea dei riflessi dello strato *ℓ* e quella dei riflessi equatoriali, e *λ* è la lunghezza d'onda, in Å, dei raggi X.

Campioni di sEP3MPD12 in morfologia fibrosa sono stati ottenuti per estrusione da siringa e stirati a 90°C del 300%. L'immagine di diffrazione dei raggi X di tale fibra e il suo profilo equatoriale è riportato in figura 3.18*a* e 3.18*a'* rispettivamente. Si può osservare che il profilo equatoriale del campione in morfologia fibrosa è molto simile a quello relativo al profilo di polveri del campione tal quale. Questo era prevedibile in quanto l'estrusione è un processo in cui il campione passa dallo stato fuso allo stato cristallino molto velocemente, similmente a quanto avviene nel quench. Con l'intento di ottenere fibre di sEP3MPD12 che mostrassero un profilo più simile a quello del campione cristallizzato lentamente dal fuso, sono state effettuate ricotture a diverse temperature e per diversi tempi. La migliore fibra, in termini di risoluzione dei riflessi più intensi si è ottenuta con una ricottura a 140°C per 1 ora. In figura 3.18*b* e 3.18*b'* è riportata l'immagine di diffrazione ed il corrispondente profilo equatoriale. La fibra appare bene orientata ed il suo spettro mostra diversi riflessi equatoriali, ma un basso

numero di riflessi di strato. In ogni modo, l'analisi dell'immagine di diffrazione ha permesso di valutare l'asse c della cella elementare della struttura cristallina del sEP3MPD12, che è di $5.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$, valore tipico di una conformazione *trans* planare delle catene. Tutti i riflessi osservati nello spettro di figura 3.18b sono riportati nella tabella 3.9.

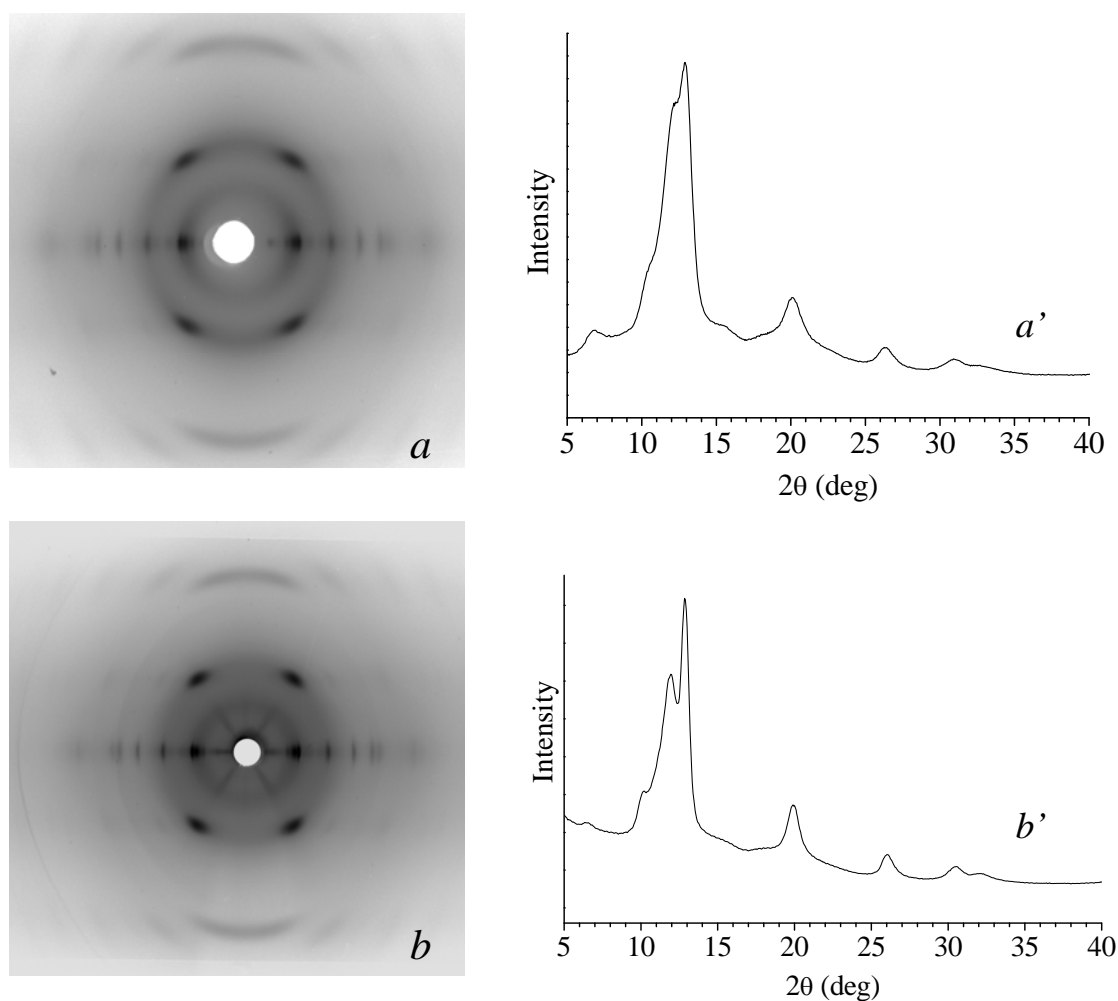


Figura 3.18. Immagini di diffrazione dei raggi X di un campione di sEP3MPD12 estruso da siringa e stirato alla temperatura di 90°C circa fino ad ottenere una deformazione $\Delta l = 300\%$ (*a*) e relativo profilo equatoriale (*a'*); Immagini di diffrazione dei raggi X (*b*) della stessa fibra ricotta a 140°C per 1 ora e relativo profilo equatoriale (*b'*).

Tabella 3.9. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d), coordinate cilindriche reciproche (ξ , ζ) ed intensità (I) dei riflessi osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.18b.

spettro di fibra di figura 3.18 b							
ℓ	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	d (Å)	ξ (1/Å)	ζ (1/Å)	I
0	13.2	0	6.6	13.39	0.075	0	vw
0	20.2	0	10.1	8.76	0.114	0	w
0	23.8	0	11.9	7.44	0.134	0	s
0	25.8	0	12.9	6.86	0.146	0	vs
0	31.4	0	15.7	5.64	0.177	0	vvw
1	46.5	35.8	20.8	4.27	0.257	0.193	vs
0	39.8	0	19.9	4.46	0.224	0	vvw
1	40.34	35.6	26.3	3.39	0.224	0.192	vvw
0	52.2	0	26.1	3.41	0.293	0	w
0	61.0	0	30.5	2.93	0.341	0	w

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole, vvw = molto molto debole.

Dai dati di tabella 3.9 è stato possibile proporre varie ipotesi di celle elementari come punto di partenza per lo studio della struttura cristallina mediante la meccanica molecolare. La cella che sembra indicizzare meglio tutti i riflessi osservati è una cella elementare ortorombica: $a = 15.67$ Å, $b = 7.3$ Å, $c = 5.15$ Å.

I dati di diffrazione dei raggi X sono stati usati in seguito per il confronto con i profili e gli spettri calcolati per vari modelli teorici della struttura cristallina.

3.2.2 Struttura cristallina del sEP3MPD12

La struttura cristallina del sEP3MPD12 è stata studiata mediante l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento. Gli spettri di diffrazione dei raggi X dei modelli calcolati sono stati confrontati con quelli sperimentali relativi ai campioni ottenuti per lenta cristallizzazione dal fuso e quelli in morfologia fibrosa. I modelli più promettenti sono stati successivamente raffinati per ottenere il migliore accordo con i dati sperimentali.

Analisi conformazionale

L'analisi conformazionale effettuata negli anni passati sulla catena isolata del sEP3MPD12 mostra un minimo energetico assoluto in corrispondenza di conformazioni di catena altamente estese e due minimi relativi, molto vicini alla simmetria $s(2/1)2$, di energia leggermente più alta.¹ Inoltre, il valore dell'asse c (5.15\AA) determinato sperimentalmente dalle immagini diffrazioni dei raggi X del campione in morfologia fibrosa, è compatibile con una simmetria tc_m della catena. Tale catena contiene un piano glide contenente l'asse di catena e uno mirror perpendicolare ad esso che contiene gli atomi del gruppo laterale. Inoltre, la simmetria tc_m implica che un angolo di torsione e due angoli di valenza della catena principale sono variabili indipendenti. La figura 3.19 mostra una porzione di catena di sEP3MPD12 composta da due unità monomeriche con l'indicazione degli angoli indipendenti di valenza e di torsione.

Sono state effettuate minimizzazioni dell'energia della catena isolata sotto il vincolo della simmetria tc_m usando vari campi di forza (Universal 1.02,⁴³ Dreiding,⁴⁴ UFF_Valbond,⁵⁸ MM2_85,⁴⁵ Compass⁴⁶) con lo scopo di trovare i migliori parametri conformazionali. La tabella 3.10 mostra i valori dei parametri della catena principale e dell'asse c ottenuti nel punto di minima energia per ogni campo di forza. I valori dell'asse c calcolati con i campi di forza MM2_85, Compass e Universal 1.02 si accordano molto bene con il valore sperimentale; mentre i valori calcolati con Dreiding e UFF_Valbond risultano leggermente più alti (quello calcolato con UFF_Valbond, seppur leggermente inferiore, rientra nell'errore). I valori di θ sono quasi pari a 180° per il campo di forza MM2_85 e più bassi di circa $6\text{--}10^\circ$ rispetto alla conformazione *trans* per i restanti campi di forza. Tutti i campi di forza danno valori di τ_{CH} leggermente più bassi rispetto a quelli di τ_{CH2} .

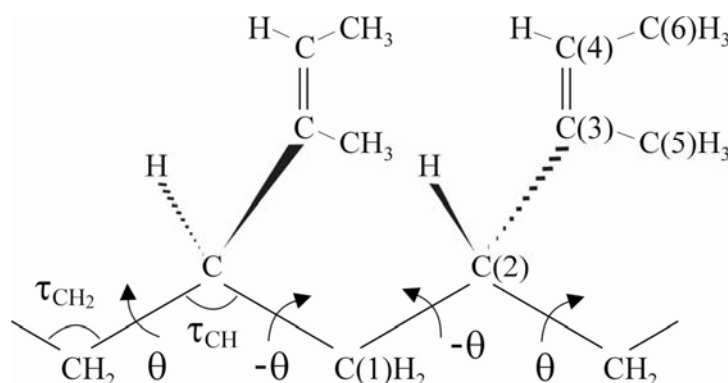


Figura 3.19. Porzione di catena di sEP3MPD12 contenente due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria *tcm*.

Tabella 3.10. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dell'asse *c* ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del sEP3MPD12 avente simmetria *tcm* per diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_{CH} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)	<i>c</i> (Å)
Universal 1.02	111.9	112.3	-173.2	5.14
Dreiding	113.5	114.3	-170.4	5.26
UFF_Valbond	113.8	114.5	-170.7	5.19
MM2_85	111.9	111.9	-179.4	5.14
Compass	112.8	113.1	-174.5	5.14

Analisi di impacchettamento

Come sappiamo il principio della minima energia conformazionale ci dice che una catena polimerica nel cristallo assume una conformazione molto vicina a quella che la stessa assumerebbe quando è isolata. Inoltre, si assume che gli elementi di simmetria della catena isolata vengono mantenuti anche nel cristallo. In base a queste assunzioni e considerando che, in accordo alla densità sperimentale ($0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), la cella unitaria deve contenere due catene, sono state analizzati tutti i gruppi spaziali che soddisfano tali condizioni. Ovvero, sono stati considerati il *Pmc*₂₁, *Pnc*₂, *Pccm* e *Pcam*.⁵⁹ Sono state effettuate minimizzazioni dell'energia interna del cristallo di sEP3MPD12 nei vari gruppi spaziali utilizzando i diversi campi di forza (Universal 1.02, Dreiding,

UFF_Valbond e Compass) in funzione dei parametri conformazionali delle catene, delle loro posizioni relative e degli assi a , b della cella elementare sotto il vincolo dell'asse c sperimentale.

Come già accennato, il sEP3MPD12 può essere considerato come un derivato alchil sostituito del sPBD12, la cui struttura prevede catene in conformazione *trans* planare impacchettate in una cella ortorombica in un gruppo spaziale $Pcam$. Infatti, il sEP3MPD12 si ottiene da una sostituzione formale di due atomi di idrogeno del gruppo insaturo del polibutadiene con due gruppi metilici (nello schema 4 sono evidenziati in rosso i gruppi metilici sostituiti agli idrogeni del sPBD12). L'analisi conformazionale ci ha dimostrato che questi gruppi metilici non vanno ad influenzare la simmetria delle catene, ovvero, analogamente al sPBD12, nel sEP3MPD12 le catene assumono conformazione *trans* planare. Per questo motivo, come punto di partenza per le minimizzazioni del gruppo spaziale $Pcam$ siamo partiti da catene ottenute dalla sostituzione di due atomi di idrogeno del gruppo laterale insaturo del sPBD12 con due gruppi metilici ed impacchettate in una cella ortorombica con i valori degli assi elementari compatibili con le posizioni dei riflessi osservati sperimentalmente nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.18b. Le strutture di partenza per le minimizzazioni negli altri gruppi spaziali considerati sono state ottenute modificando la struttura di partenza del gruppo spaziale $Pcam$ con adeguati cambiamenti delle posizioni delle catene nella cella elementare. In tabella 3.11 sono riportati i valori dei minimi energetici dei modelli delle strutture cristalline del sEP3MPD12 ottenute con i vari campi di forza nei gruppi spaziali considerati. In figura 3.20 sono riportati i confronti tra lo spettro di diffrazione sperimentale e quelli calcolati per i modelli ottenuti dalle minimizzazioni energetiche effettuate con tutti i campi di forza in ciascun gruppo spaziale. Lo spettro sperimentale riportato nei confronti è relativo alla sola fase cristallina del sEP3MPD12, ovvero è stato ottenuto dalla sottrazione del contributo della fase amorfa dal profilo di diffrazione del campione cristallizzato lentamente dal fuso (figura 3.17b).

Tabella 3.11, Valori dell'energia (kcal/mol di Unità di Cella) relativi alle minimizzazioni dell'energia interna di modelli di strutture cristalline di sEP3MPD12 nei gruppi spaziali indicati per diversi campi di forza utilizzati.

Force field	<i>Pmc</i> 2 ₁	<i>Pnc</i> 2	<i>Pccm</i>	<i>Pcam</i>
Universal 1.02	18.06	11.82	19.78	4.23
UFF_Valbond	7.88	2.98	8.14	-8.22
Dreiding	71.55	67.44	70.11	60.19
Compass	-51.65	-55.90	-45.16	-55.64

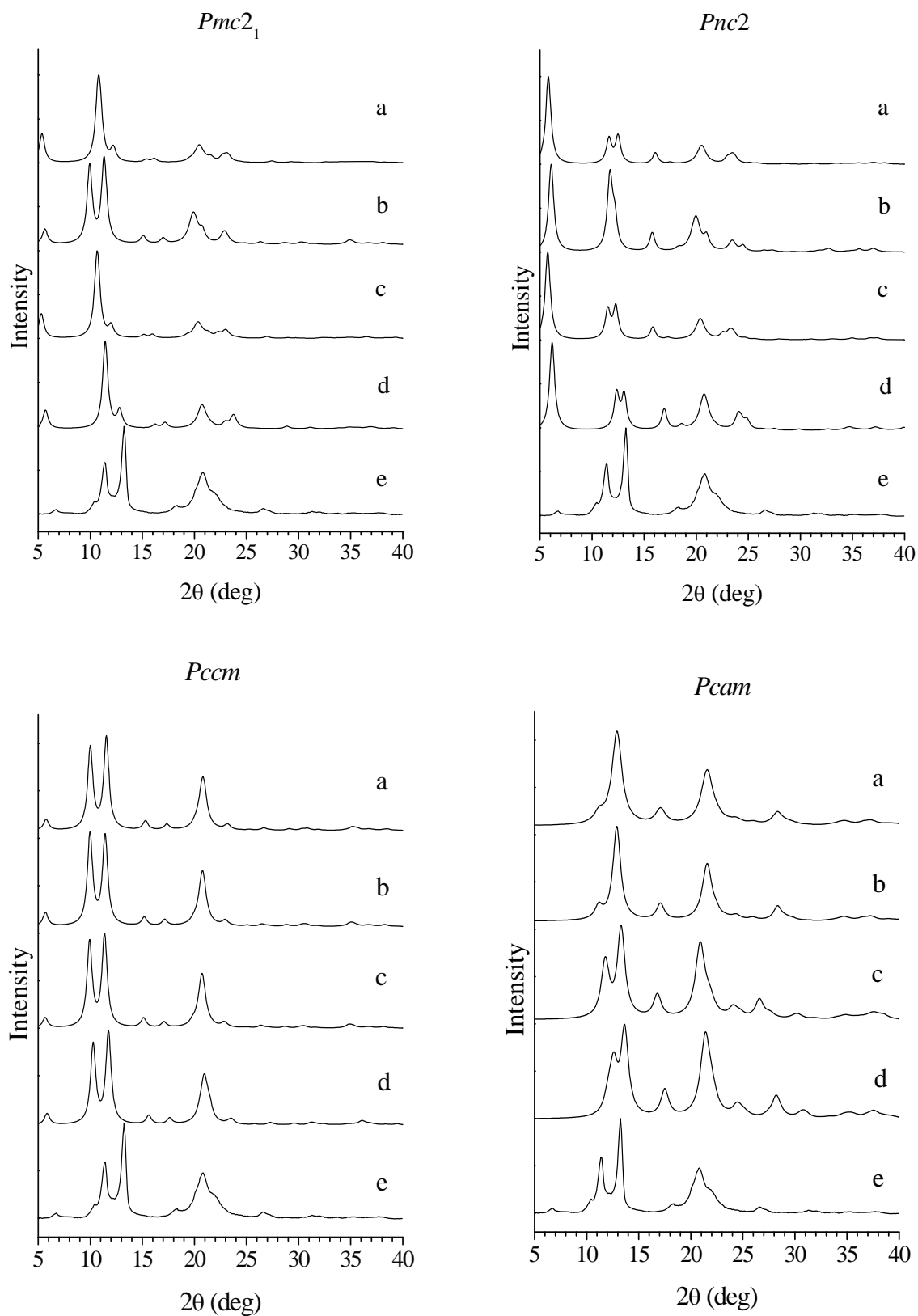


Figura 3.20. Confronto tra gli spettri di polvere calcolati per le strutture di minima energia ottenute nei gruppi spaziali indicati con i diversi campi di forza [Universal 1.02 (a), UFF_Valbond (b), Dreiding (c) e Compass (d)] e lo spettro della fase cristallina (e) ottenuta dalla sottrazione del contributo della fase amorfa da quello relativo al campione cristallizzato lentamente dal fuso.

Dalla tabella 3.12 si può osservare che nel gruppo spaziale *Pcam* si ottiene la minore energia di impacchettamento per ciascun campo di forza. Ciò è confermato dal confronto fra i profili di diffrazione dei modelli calcolati e quello sperimentale (figura 3.20), nel quale si osserva che il migliore accordo, in termini di posizione e di intensità dei riflessi più forti, lo si ritrova sempre nel gruppo spaziale *Pcam* e con il campo di forza Dreiding. Oltre al sPBD12, anche altri polimeri simili al sEP3MPD12 per costituzione, configurazione e conformazione cristallizzano nel gruppo spaziale *Pcam*. Essi sono il 3,4-poli(3-metil-1,3-butadiene) sindiotattico⁶⁰ e il 1,2-poli(*E*-1,3-pentadiene) sindiotattico,⁶¹ le cui strutture sono note. Nella tabella 3.12 sono riportati i valori degli angoli di torsione e di valenza della catena e gli assi *a* e *b* della cella elementare ortorombica ottenuti con i vari campi di forza nel gruppo spaziale *Pcam*.

Tabella 3.12 Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dei parametri della cella elementare ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna dei modelli delle strutture cristalline del sEP3MPD12 nel gruppo spaziale *Pcam* per diversi campi di forza.

Force field	τ_{CH}/deg	τ_{CH_2}/deg	θ/deg	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$
Universal 1.02	112.0	112.1	-176.4	13.76	7.90
UFF_Valbond	113.2	113.5	-173.9	13.74	7.93
Dreiding	111.4	112.4	-168.6	15.05	7.41
Compass	113.1	113.2	-176.0	14.05	7.31

Si può osservare dalla tabella 3.12 che i valori dei parametri conformazionali ottenuti dalle minimizzazioni con i diversi campi di forza nel gruppo spaziale *Pcam* sono molto simili tra loro e la più alta deviazione del valore medio degli assi della cella elementare è di 0.9 Å per l'asse *a* e 0.33 Å per l'asse *b*.

In tutti i profili calcolati nel gruppo spaziale *Pcam*, vi è un riflesso debole di intensità a $2\theta \sim 17^\circ$ non presente nel profilo sperimentale. In alcuni dei profili, inoltre si notano deboli riflessi a valori di $2\theta > 27^\circ$ non ben evidenti nel profilo sperimentale, mentre in quest'ultimo appaiono dei riflessi di bassissima intensità a $2\theta=6.8$ e $2\theta=10.5$ non riscontrati in nessuno dei calcolati. In ogni caso il profilo (*c*) sembra essere il più promettente sia per le posizioni che per le intensità dei riflessi. Quindi il modello

corrispondente al profilo (c) di figura 3.20-D è stato scelto come punto di partenza per il raffinamento della struttura cristallina del sEP3MPD12.

Sottolineiamo che le minimizzazioni condotte variando anche l'asse c della cella elementare non hanno portato a risultati migliori.

La struttura è stata raffinata variando leggermente, per tentativi, i valori degli assi a e b della cella elementare e le posizioni relative delle catene (la simmetria consente la loro traslazione lungo l'asse b) e ottimizzando i corrispondenti modelli della struttura cristallina sotto il vincolo del gruppo spaziale $Pcam$, fino al migliore accordo con il dato sperimentale. Il confronto è stato effettuato comparando il profilo di polveri di diffrazione dei raggi X di fibra osservato e i profili di polveri calcolati e l'immagine di diffrazione dei raggi X osservata con quelle calcolate. Per ciascun confronto dei profili di diffrazione di polveri è stato calcolato l'indice di disaccordo R , così come spiegato nel capitolo 2.

Il migliore accordo è stato trovato per il profilo corrispondente ad una struttura con cella elementare ortorombica di dimensioni $a = 15.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $b = 7.45 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (figura 3.21). La densità calcolata per questo modello $d_c = 0.92 \text{ g/cm}^3$ è in ottimo accordo con quella sperimentalmente di 0.91 g/cm^3 del campione semicristallino ($\chi_c = 61\%$).

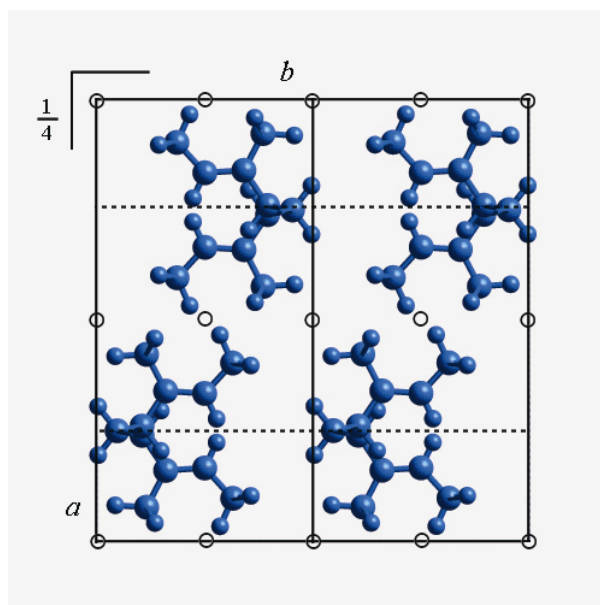


Figura 3.21. Proiezione lungo l'asse c di due celle elementari della struttura cristallina raffinata del sEP3MPD12 ($a = 15.4 \text{ \AA}$, $b = 7.45 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$); sono riportati anche i principali elementi di simmetria del gruppo spaziale $Pcam$ con l'indicazione delle distanze intermolecolari più brevi (\AA).

In figura 3.22 è riportato il confronto tra lo spettro di polveri del modello raffinato e quello sperimentale con gli indici dei riflessi più intensi, mentre la figura 3.23 mostra l'immagine di diffrazione di fibre del modello raffinato.

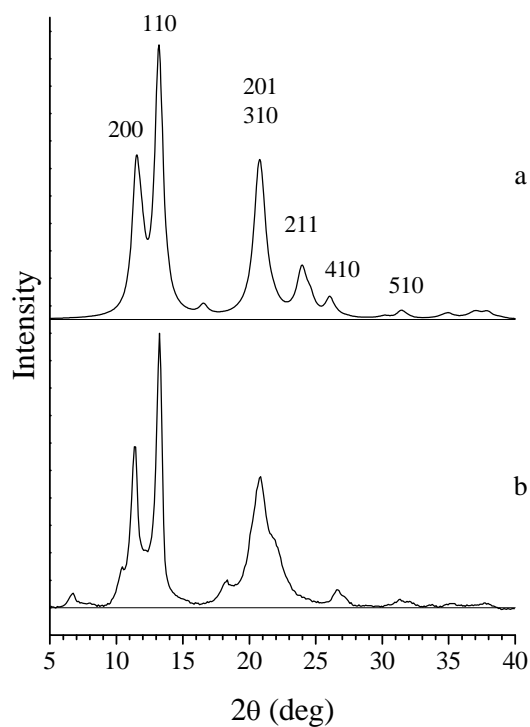


Figura 3.22. Spettro di polveri calcolato per il modello raffinato della struttura cristallina di sEP3MPD12 con l'indicizzazione dei riflessi più intensi (*a*) e spettro di polveri sperimentale della sola fase cristallina (*b*).

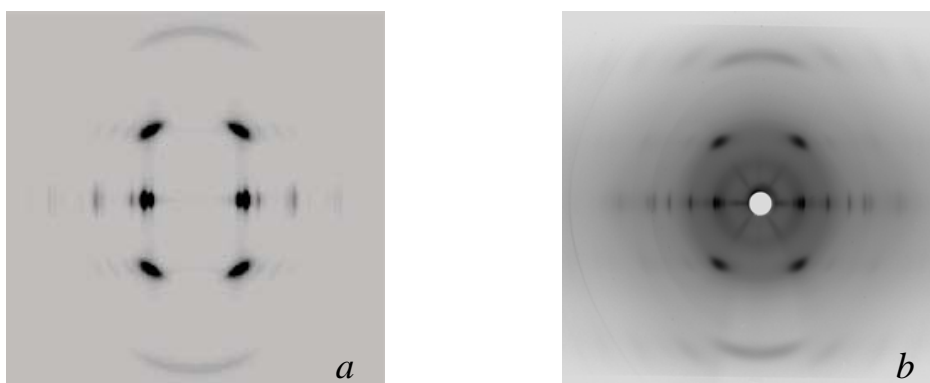


Figura 3.23. Immagine di diffrazione di fibre calcolato per il modello raffinato della struttura cristallina di sEP3MPD12 (*a*) e quella sperimentale (*b*).

In tabella 3.13 sono riportati gli indici, le posizioni e le intensità dei riflessi osservati e calcolati negli spettri di polvere, oltre alle posizioni dei riflessi più intensi dell'immagine di diffrazione della fibra di figura 3.18b.

Tabella 3.13. Indici, corrispondenti valori 2θ e intensità dei riflessi calcolati ed osservati negli spettri di polveri. Posizione dei riflessi più intensi dell'immagine di diffrazione sperimentale di fibre di figura 3.18b.

hkl	$2\theta_{\text{oss}}$ (deg)	$2\theta_{\text{calc}}$ (deg)	I_{oss}	I_{calc}	$2\theta_{\text{oss}}$ (deg) fiber
	6.8		24	0	6.6
	10.5		23	0	10.1
200 010	11.4	11.49 11.88	307	306	11.9
110	13.2	13.2	416	437	12.9
210	<i>a</i>	16.57	<i>b</i>	13	15.7
	18.4		23	0	
201 310	20.8	20.75 21.02	427	357	20.8 19.9
211	<i>c</i>	23.97	218	139	<i>d</i>
410	26.6	26.05	42	44	26.1
510	31.3	31.43	32	26	30.5

a) Compreso tra 15° e 17° , ma non ben definito. *b)* Molto debole, valutato come 0 nel calcolo di R. *c)* Compreso tra 22.5° e 24.5° , ma non ben definito. *d)* Compreso tra 23° e 24° , ma non ben definito.

Dalla figura 3.22 si può osservare, un buon accordo tra lo spettro calcolato e quello sperimentale in termini di posizione e di intensità di riflessi. Tuttavia, appaiono riflessi con intensità molto basse a $2\theta=6.8^\circ$, $2\theta=10.5^\circ$ e $2\theta=18.5^\circ$ che sono osservati, ma non calcolati, oltre al già citato riflesso a $2\theta=16.6^\circ$ che viene calcolato, ma non è presente in quello sperimentale. Tale riflesso, risultava diminuire sensibilmente con lo spostamento delle catene lungo l'asse *b* (permesso dalla simmetria del gruppo), ma questo portava ad un aumento del riflesso 211 a $2\theta=24.0$ che non è osservabile sperimentalmente. In ogni caso, tutti questi riflessi non in accordo sono stati presi in considerazione nel calcolo degli indici di disaccordo R che è risultato essere del 17%.

Nella tabella 3.14 sono riportate le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica.

Tabella 3.14. Valori delle coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica in una struttura cristallina di sEP3MPD12.

	x	y	z
C (1)	.250	.906	.500
C (2)	.260	.791	.250
C (3)	.340	.681	.250
C (4)	.334	.501	.250
C (5)	.423	.770	.250
C (6)	.403	.372	.250

3.2.3 Difetti di stereoregolarità nella fase cristallina del sEP3MPD12

I disaccordi presenti nella struttura cristallina proposta per il sEP3MPD12 potrebbero diminuire se si considerano fenomeni di disordine. Tale disordine è da ricercarsi sia nella costituzione che nella configurazione di catena. Al fine di raggiungere un migliore accordo, sono stati considerati difetti di tipo configurazionali, che, lasciando invariata la costituzione della catena principale, possono influenzare la conformazione della stessa. Abbiamo introdotto nelle catene completamente sindiotattiche della struttura cristallina ideale da noi proposta triadi meso $[mm]$ in diversi ammontare, in particolare una triade $[mm]$ ogni venti unità monomeriche e una triade $[mm]$ ogni 40 unità monomeriche. In realtà avremmo potuto considerare anche come difetti diadi $[m]$, ma studi precedentemente effettuati sul sPBD12, hanno dimostrato che questo tipo di difetto difficilmente, in questi tipi di polimeri, possano essere inclusi nel cristallo.⁶² Per capire il motivo di tali affermazioni si possono fare alcune osservazioni sulla figura 3.24 che mostra, in proiezione lungo l'asse b , porzioni della struttura cristallina di sPBD12 in cui sono state introdotte le diadi $[m]$ e triadi $[mm]$ (colorate in rosso). L'introduzione di difetti causa brevi distanze intra- e intermolecolari.

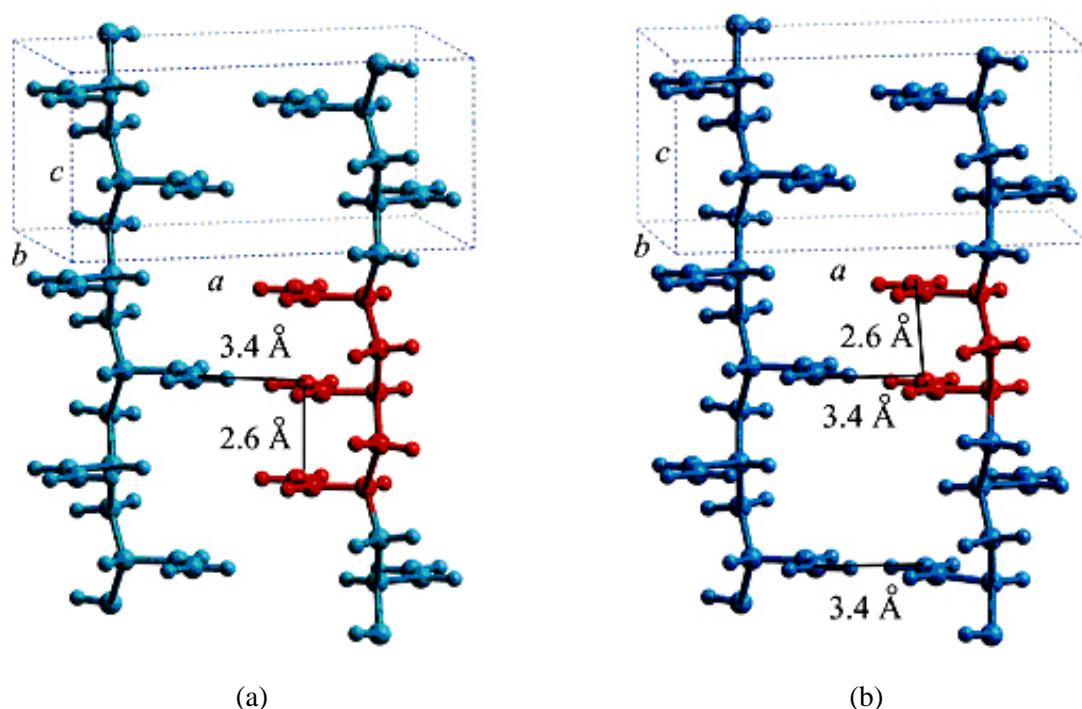


Figura 3.24. Proiezioni leggermente sfalsate lungo l'asse *b* di porzioni della struttura cristallina del sPBD12 contenente una triade [*mm*] a) e una diade [*m*] b) colorate in rosso con l'indicazione delle distanze più brevi che sorgono tra atomi di carbonio quando viene introdotto il difetto configurazionale.

Dalla figura 3.24 si può notare che, mentre l'introduzione delle triadi causa il sorgere di distanze brevi localizzate attorno ad essa, l'introduzione delle diadi causa il sorgere di distanze brevi tra tutti i gruppi laterali adiacenti che la seguono, cioè le distanze brevi si propagano lungo l'asse *c* della cella elementare. Quindi, mentre le distanze brevi possono essere rimosse da leggeri aggiustamenti conformazionali locali nel caso del difetto triade, questo potrebbe non essere possibile per il difetto diade. Lo studio menzionato ha dimostrato che le catene contenenti diadi [*m*], avevano valori dei minimi energetici dei cristalli molto alti e le conformazioni di catena erano molto differenti dalla conformazione della catena regolare.⁶² Quindi, si pensa che questo tipo di difetto non possa essere incluso nel cristallo.

Per questi motivi e considerando le forti analogie tra la struttura cristallina del sPBD12 e quella del sEP3MPD12, ci siamo concentrati sulle triadi meso. Per introdurre la triade [*mm*] in una catena completamente sindiotattica, abbiamo cambiato la configurazione di un atomo chirale di carbonio della catena principale scambiando la posizione dell'atomo di idrogeno legato ad esso con quella del gruppo laterale

$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$, lasciando invariate le posizioni di tutti gli altri atomi. I cristalli sono stati costruiti in modo tale che i difetti di catene adiacenti fossero lontani, cioè che ogni difetto fosse circondato da catene regolari. La figura 3.25 A mostra le proiezioni lungo l'asse c (A) e lungo l'asse b (B) di porzioni della struttura cristallina di sPE3MPD12 contenute una triade $[mm]$ (colorata in rosso), con l'indicazione di alcune distanze brevi tra atomi di carbonio che sorgono quando questi difetti sono introdotti.

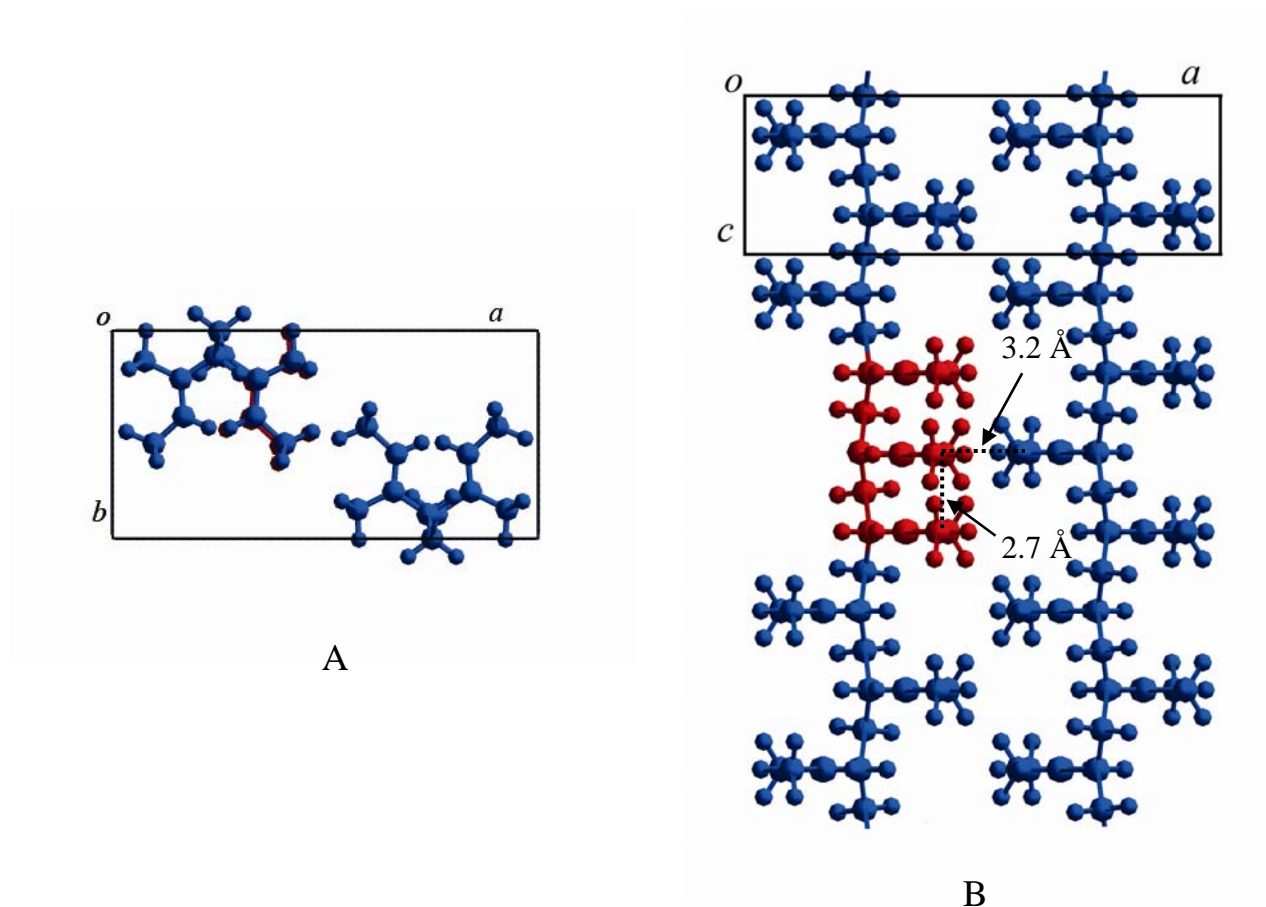


Figura 3.25. Proiezioni lungo l'asse c (A) e lungo l'asse b (B) di porzioni della struttura cristallina del sPBD12 contenente una triade $[mm]$ colorata in rosso con l'indicazione delle distanze più brevi che sorgono tra atomi di carbonio quando viene introdotto il difetto configurazionale.

Quindi sono state effettuate minimizzazioni dell'energia sulle strutture cristalline contenenti le triadi meso, utilizzando Dreiding come funzione di potenziale. Durante le minimizzazioni è stato permesso il movimento degli atomi appartenenti al tratto di catena contenente sette unità monomeriche con la triade $[mm]$ nel "core". Le posizioni di tutti gli altri atomi e i valori dei parametri della cella elementare sono stati tenuti fissi

e pari ai valori della struttura cristallina ideale da noi proposta. I valori del minimo energetico del cristallo costituito da catene contenenti le triadi $[mm]$ sono bassi. Gli angoli di torsione, sia per la catena principale che per i gruppi laterali, variano entro $\pm 10^\circ$ al massimo rispetto ai valori di partenza e cambiamenti minori sono stati osservati per tutti gli altri parametri conformazionali. In ogni caso, i cambiamenti più significativi sono localizzati nei dintorni dei difetti e influenzano prevalentemente le posizioni dei gruppi laterali della triade. La breve distanza intermolecolare è completamente rilassata e le distanze intramolecolari brevi sono aumentate quanto più possibile nel modello minimizzato. La figura 3.26 mostra la proiezione lungo l'asse b della porzione di cristallo contenente il difetto triade nel punto di minima energia.

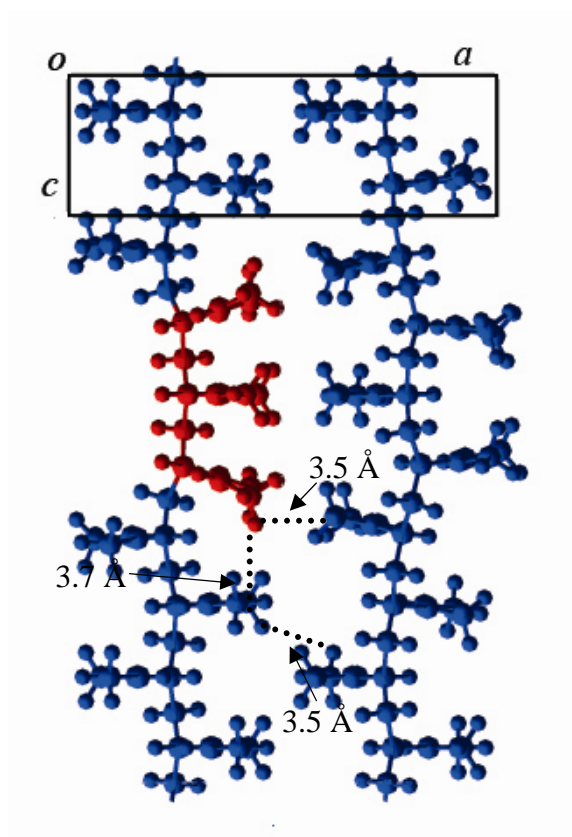


Figura 3.26. Proiezione di porzione della struttura cristallina del sPE3MPD12 lungo l'asse b contenente una triade $[mm]$ in un punto di minima energia ottenuta con la funzione di potenziale Dreiding, con l'indicazione delle distanze più brevi.

In figura 3.27 è riportato il confronto tra lo spettro di polveri del modello calcolato con catene contenenti una triade meso ogni 40 unità monomeriche (a), quello del modello con catene contenenti una triade meso ogni 20 unità monomeriche (b) e quello sperimentale (c). Come si può osservare, l'introduzione di una triade $[mm]$ ogni 40 unità monomeriche genera un profilo di diffrazione calcolato (figura 3.27 a) molto simile a quello del modello ideale (3.22 a); la qual cosa è confermata dal valore dell'indice di disaccordo R calcolato per il modello difettato ($R = 17\%$) che è uguale a quello relativo al modello ideale. Per quanto riguarda, invece, il modello che ha una triade $[mm]$ ogni 20 unità monomeriche, si osserva la comparsa di riflessi di bassa intensità a $2\theta \sim 7^\circ$, $2\theta \sim 9^\circ$ e $2\theta \sim 18^\circ$, vicini alle posizioni dei riflessi osservati, ma non calcolati nella struttura cristallina ideale (vedi tabella 3.11). In ogni caso l'indice di disaccordo R è stato valutato del 22%, ovvero leggermente più elevato rispetto a quello relativo al modello ideale, questo perché l'introduzione di una triade meso ogni 20 unità monomeriche porta ad una drastica diminuzione dell'intensità del riflesso a $2\theta = 20.85^\circ$, compromettendone l'accordo. Questo fa pensare che la presenza dei tre riflessi sia dovuta ad una fase cristallina spuria contenete triadi meso in un certo ammontare.

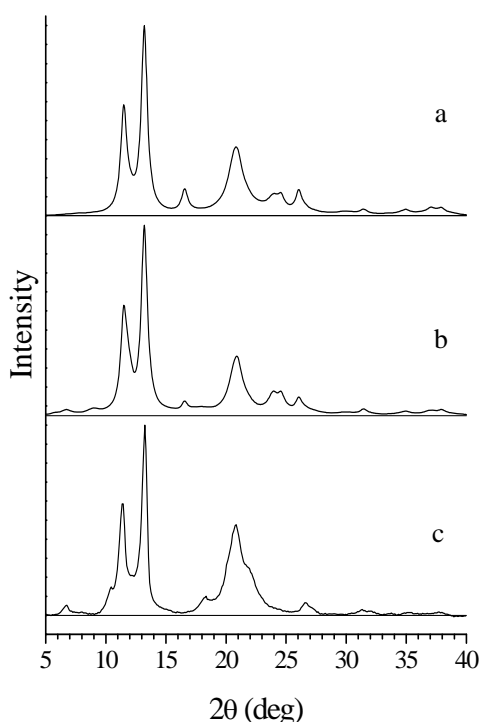


Figura 3.27. Profili di diffrazione dei raggi X calcolati per il modello della struttura cristallina di sEP3MPD12 contenente 1 triade $[mm]$ ogni 40 unità monomeriche (a), per il modello contenente una triade $[mm]$ ogni 20 unità monomeriche (b) e spettro di polveri sperimentale della sola fase cristallina (c).

3.2.4 Determinazione dei coefficienti di espansione termica degli assi a e b della cella elementare

Profili di diffrazione dei raggi X di un campione di sEP3MPD12 (campione T90R) presso-fuso a 270°C e raffreddato lentamente all'aria sono stati raccolti al variare della temperatura (figura 3.28). Le forme dei profili fino a 225°C sono praticamente le stesse, con solo piccoli cambiamenti nelle posizioni dei riflessi, che si spostano a valori di 2θ più bassi per l'espansione della cella elementare con l'aumentare della temperatura.

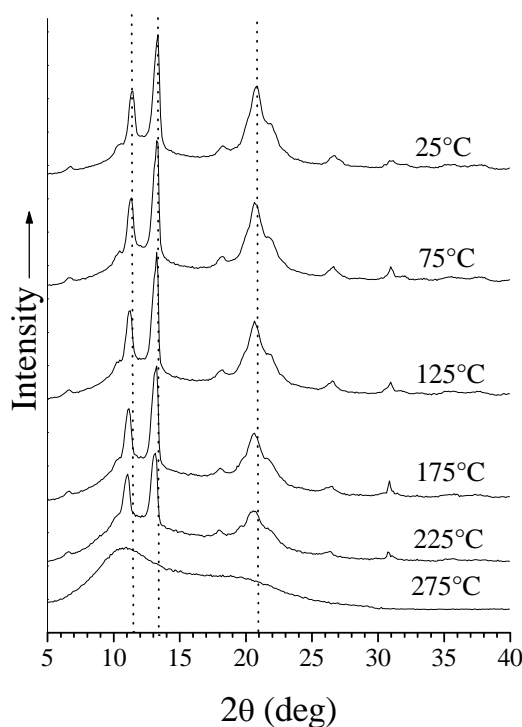


Figura 3.28. Profili di diffrazione dei raggi X di un campione di sEP3MPD12 ottenuto per pressofusione a 270°C e lento raffreddamento all'aria alle diverse temperature indicate.

In particolare sono stati registrati, al variare della temperatura, i picchi di diffrazione indicizzati (200) dipendente unicamente dall'asse a della cella elementare e quello indicizzato (110) dipendente dagli assi a e b . I profili di diffrazione dei due riflessi alle varie temperature sono mostrati in Figura 3.29. Per determinare i valori degli assi della cella elementare alle varie temperature abbiamo scelto i riflessi 200 e 110, perché sono gli unici riflessi intensi equatoriali non sovrapposti ad altri riflessi. Il valore del coefficiente di espansione termica dell'asse c non è facilmente ottenibile, perché nel profilo di diffrazione dei raggi X non sono presenti riflessi isolati non

equatoriali. In ogni caso, il valore dell'asse c dipende solo dalla conformazione della catena ed è generalmente indipendente dalla temperatura. L'indipendenza di c dalla temperatura è stata verificata negli anni passati per altri polimeri.⁶³⁻⁶⁶

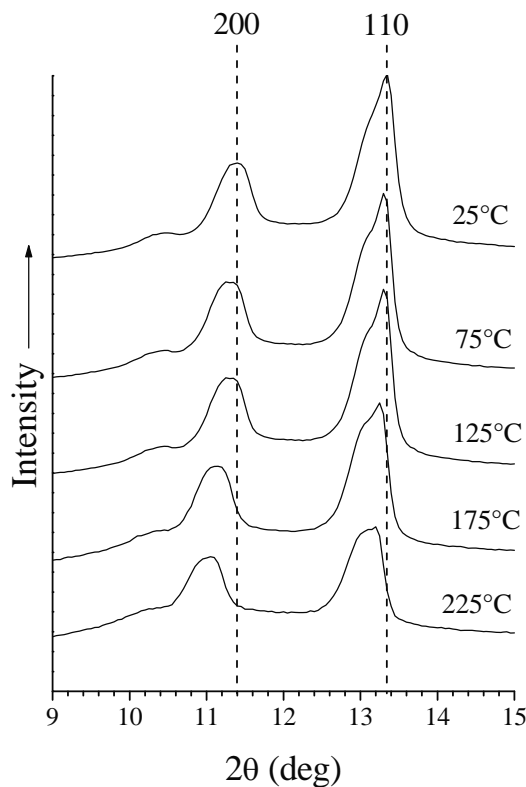
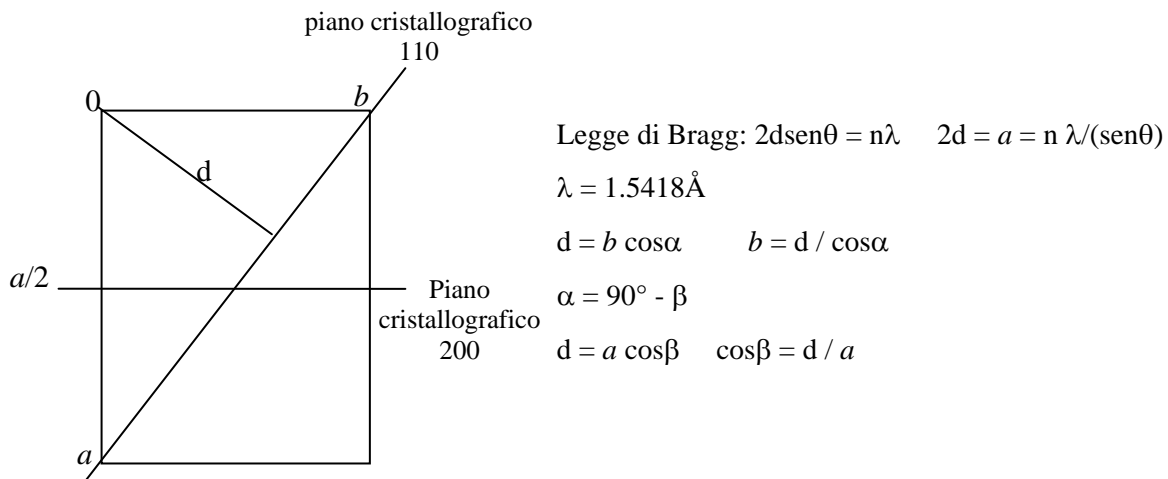


Figura 3.29. Profili dei picchi di diffrazione dei raggi X indicizzati (200) e (110), registrati alle diverse temperature indicate, di un campione di sEP3MPD12 pressofuso a 270°C e raffreddato lentamente a temperatura ambiente.

Per ognuno dei due picchi gli intervalli di 2θ si spostano a valori più bassi all'aumentare della temperatura, per l'aumento delle dimensioni degli assi a e b . Il valore dell'asse a a ciascuna temperatura è stato determinato direttamente dal valore di 2θ del riflesso 200 attraverso la legge di Bragg, mentre il valore dell'asse b è stato ottenuto dal valore di 2θ del riflesso 110 usando il valore dell'asse a alla stessa temperatura. Una rappresentazione schematica (schema 5) mostra la proiezione lungo l'asse c della cella elementare, con l'indicazione del piano 200, 110 e le semplici relazioni matematiche usate per ricavare i valori degli assi a e b alle diverse temperature.



schema 5

I valori degli assi a e b in funzione della temperatura sono riportati in Figura 3.30.

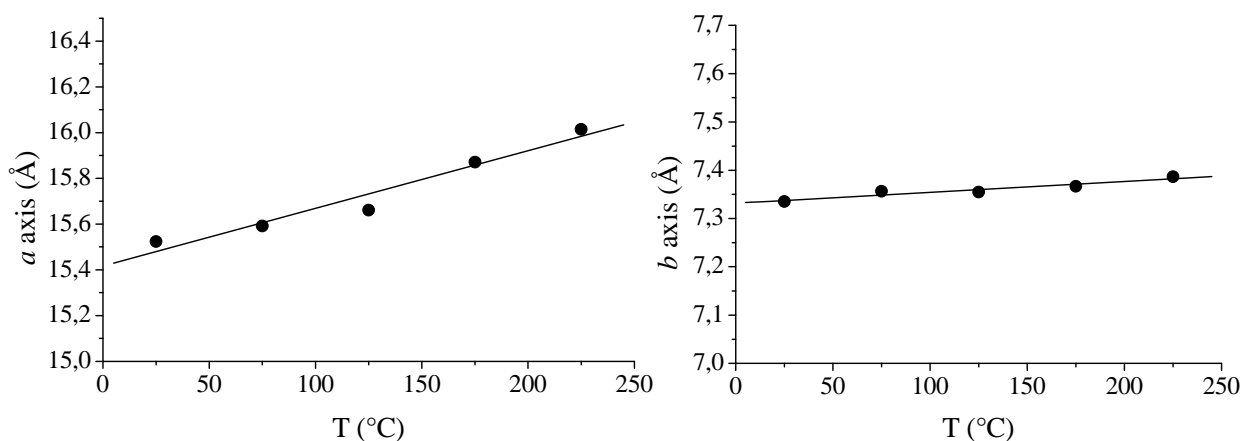


Figura 3.30. Valori degli assi a e b della cella elementare del SEP3MPD12 in funzione della temperatura.

Gli andamenti riportati in Figura 3.30 sono lineari, per cui i coefficienti di espansione termica degli assi a e b sono costanti. I loro valori sono: $\lambda_a = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $\lambda_b = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

I coefficienti di espansione termica degli assi sono simili, o almeno dello stesso ordine di grandezza, a quelli ottenuti da misure sperimentali effettuate in passato su altri polimeri vinilici^{63, 67} (tabella 3.15).

Tabella 3.15. Coefficienti di espansione termica degli assi a e b delle celle elementari di forme cristalline di alcuni polimeri vinilici (iPB = poli-1-butene isotattico, iPP = polipropilene isotattico).

	$\lambda_a \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\lambda_b \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
sEP3MPD12	1.6	0.31
sPBD12	2.8	0.67
iPP, forma α_1	1.08	2.26
iPP, forma α_2	0.623	1.50
iPB, forma I	1.65	1.65
iPB, forma II	1.79	1.79
iPB, forma III	2.55	1.42

I valori degli assi a e b del sEP3MPD12 estrapolati a 0 K ($a = 14.7 \text{ \AA}$ e $b = 7.38 \text{ \AA}$) sono molto simili a quelli ottenuti mediante calcoli di meccanica molecolare con l'uso di diverse funzioni di potenziale.

3.2.5 Polimorfismo?

Come già discusso in precedenza, l'analisi conformazionale effettuata negli anni passati sulla catena isolata del sEP3MPD12 ha mostrato un minimo energetico assoluto in corrispondenza di conformazioni di catena altamente estese e due minimi relativi, molto vicini alla simmetria $s(2/1)2$, di energia leggermente più alta.¹

Durante la caratterizzazione di tale polimero sono state effettuate cristallizzazioni dal fuso a diverse velocità di raffreddamento, cristallizzazioni isotermitiche, trattamenti di ricottura e stiro, ma nessuno di questi trattamenti ha portato ad altre forme del sEP3MPD12, caratterizzate magari da una conformazione elicoidale delle catene (così come suggerito dall'analisi conformazionale).

In realtà, quando abbiamo descritto la caratterizzazione di questo polimero abbiamo parlato di una forte somiglianza dei profili di diffrazione relativi al campione tal quale e quello cristallizzato velocemente dal fuso, ma una differenza di questi ultimi da quelli relativi al campione cristallizzato lentamente dal fuso (Figura 3.17). In particolare nei profili di diffrazione dei raggi X del campione cristallizzato lentamente dal fuso si osserva una diminuzione del valore di 2θ del riflesso indicizzato come 200 e un aumento del valore di 2θ del riflesso indicizzato come 110. Abbiamo inoltre aggiunto

che in realtà anche il profilo del campione cristallizzato velocemente differisce in termini di posizione dei riflessi, ma solo leggermente. Tutto questo ci ha fatto supporre che la velocità di cristallizzazione avesse un'incidenza sulla forma cristallina del polimero. Ciò è stato accreditato dal fatto che l'immagine di diffrazione della fibra mostra un profilo equatoriale simile al campione cristallizzato velocemente. Infatti, la fibra è ottenuta per estrusione, durante la quale il polimero passa dallo stato fuso a quello cristallino molto velocemente.

Ma come incide la velocità di cristallizzazione sulla struttura cristallina?

Generalmente una lenta cristallizzazione porta alla formazione di cristalli più grandi e migliori, con una conseguente maggiore risoluzione dei riflessi del profilo di diffrazione di raggi X. Nel caso del sEP3MPD12, la lenta cristallizzazione porta anche ad una variazione degli assi cristallografici della cella elementare. In particolare si osserva un aumento dell'asse a (il riflesso 200 si sposta a valori di 2θ più bassi) ed una diminuzione dell'asse b (il riflesso 110 si sposta a valori di 2θ più alti). Noi crediamo che il lento raffreddamento permetta un migliore impacchettamento delle catene lungo la direzione b , la qual cosa porta ad una diminuzione del valore di b e un conseguente aumento del valore dell'asse a . Inoltre si può osservare dalla figura 3.21 che l'impacchettamento delle catene lungo la direzione b è ancora piuttosto largo, così come dimostrano le distanze fra gli atomi di carbonio lungo questa direzione.

In ogni modo, per il sEP3MPD12 non pensiamo di poter parlare di polimorfismo, in quanto in linea teorica si potrebbero ottenere infinite strutture cristalline che differiscono per i soli valori degli assi a e b della cella elementare e che si ottengono variando la velocità di cristallizzazione.

3.2.6 Conclusioni

Il ruolo della meccanica molecolare è stato molto importante in questo lavoro perché esso ha previsto un modello strutturale che ha mostrato un discreto accordo con i dati sperimentali derivanti dalla diffrazione dei raggi X. La previsione della struttura è stata possibile anche grazie alle opportune assunzioni di simmetria basate su analogie con polimeri aventi una simile costituzione e configurazione e grazie all'utilità mostrata dai vari modelli calcolati ottenuti con l'uso di diverse funzioni di potenziale. Le conformazioni della catena isolata calcolate con le varie funzioni di potenziale sono simili, ma comunque leggermente differenti rispetto alle conformazioni della catena nel

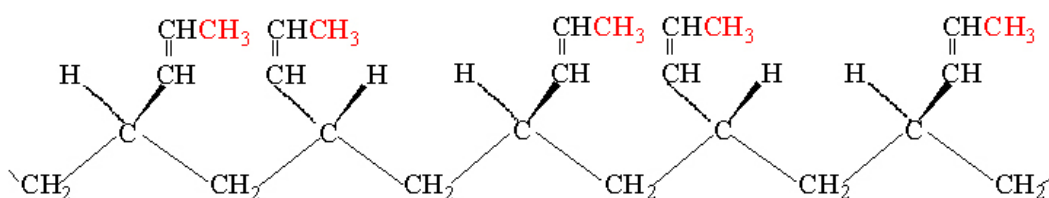
cristallo. In ogni caso questo è dovuto ad interazioni che sorgono dall'impacchettamento delle catene. I valori dell'asse c calcolati dalle diverse funzioni di potenziale sono molto simili tra loro (eccetto Dreiding), mentre quelli dell'asse b e, specialmente, dell'asse a sono sostanzialmente differenti. Un valore particolarmente elevato dell'asse a è predetto dal campo di forza Dreiding che, in ogni caso fornisce il modello il cui profilo calcolato è in un migliore accordo con quello sperimentale. Inoltre notiamo che i valori dell'asse a calcolati da tutte le funzioni di potenziale, anche da Dreiding, sono più bassi del valore sperimentale. In realtà, la qual cosa è prevedibile in quanto i valori degli assi a e b calcolati delle funzioni di potenziale sono riferiti ai polimeri a 0 K.^{63, 68-70, 65}

Il migliore accordo con i dati sperimentali prevede per il sEP3MPD12 una struttura cristallina costituita da catene altamente estese impacchettate in una cella elementare ortorombica nel gruppo spaziale $Pcam$.

Con lo scopo di migliorare l'accordo con i dati sperimentali è stata considerata la presenza di difetti configurazionali, in particolare di triadi meso in una catena altamente sindiotattica. Anche se per i modelli contenenti tali difetti si calcolavano profili di diffrazione apparentemente più somiglianti a quello sperimentale, essi fornivano un indice di disaccordo R maggiore del modello perfetto.

3.3 Il 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) sindiotattico [sZPPD12]

Il 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) sindiotattico [sZPPD12] da noi studiato è stato di recente sintetizzato per polimerizzazione di addizione 1,2 del (Z-1,3-pentadiene) a -78°C usando ciclopentadieniltitaniotricloruro (CpTiCl_3) e metilalumossano (MAO).¹⁴ Nello schema 6 è riportata una porzione di catena del sZPPD12 comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal polibutadiene 1,2 sindiotattico per la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo metile (in rosso) nel gruppo laterale. Il doppio legame è in configurazione *cis*.



schema 6

3.3.1 Stato dell'arte

Il sZPPD12, fu sintetizzato per la prima volta nel 1994 da Ricci et al. partendo dal monomero (Z)-1,3-pentadiene ed utilizzando CpTiCl_3 e MAO come sistema catalitico. I polimeri ottenuti presentavano diverse strutture a secondo della temperatura di polimerizzazione. Polimerizzando a 0°C il sZPPD12 lo si otteneva in miscela con 1,4-poli(Z-1,3-pentadiene), mentre a -30°C lo si otteneva puro.¹⁵ Negli ultimi anni è stata riportata in letteratura dagli stessi autori la sintesi e la conformazione molecolare.¹⁴ Tale sintesi fu condotta con lo stesso sistema catalitico, ma a -78°C con lo scopo di migliorare la stereoregolarità, la cristallinità e la massa molecolare del sZPPD12. Nonostante le basse temperature di polimerizzazione, non riuscirono ad ottenere una massa molecolare sufficientemente elevata tale da permettere l'orientazione del polimero in morfologia fibrosa, ed ottenere quindi informazioni sul periodo di ripetizione della catena e sull'asse *c* della cella elementare. Nonostante ciò, sulla base di analisi NMR (sia allo stato solido che in soluzione) e calcoli di meccanica molecolare proposero modelli di catena che prevedevano sia una conformazione elicoidale non

uniforme del tipo T_2G_2 che una conformazione $T_6G_2T_2G_2$, escludendo le conformazioni altamente estese.¹⁴

3.3.2 Caratterizzazione del campione polimerico

Il campione di cui disponevamo per il nostro studio, era in realtà un copolimero del sZPPD12 con una percentuale in moli in catena del 15% di 1,2-poli(*E*-4-metil-1,3-pentadiene). La scelta di utilizzare un copolimero del sZPPD12 è stata dettata dall'incapacità di sintetizzare l'omopolimero con masse molecolari sufficientemente elevate per ottenere il campione in morfologia fibrosa. La struttura cristallina del 1,2-poli(*E*-4-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico è riportata in letteratura.⁷¹ Essa prevede catene in conformazione $T_6G_2T_2G_2$ impacchettate in una cella triclina in un gruppo spaziale $P\bar{1}$. La scelta del comonomero è stata dettata dalla necessità di utilizzare una molecola che influenzasse il meno possibile la struttura cristallina del sZPPD12 e il 1,2-poli(*E*-4-metil-1,3-pentadiene), presentando catene con la stessa conformazione ed essendo attivo allo stesso catalizzatore, sembrava essere il miglior candidato.

Diffrazione dei raggi X e Analisi DSC

Il copolimero [sZP4MPD12] è stato inizialmente caratterizzato tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC. In figura 3.31 è riportato un confronto tra il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione tal quale di sZPPD12 omopolimero e quello del copolimero tal quale. Dal confronto si può osservare che l'introduzione del comonomero porta ad una notevole diminuzione della cristallinità e delle dimensioni dei cristalliti, ma non sembra indicare differenze strutturali fra l'omopolimero ed il copolimero. In ogni caso, il profilo di diffrazione dei raggi X del sZPPD12 risulta, molto differente da quelli delle poliolefine precedentemente studiate (sPBD12 e sEP3MPD12). Questo già indica che il sZPPD12 presenta una struttura cristallina differente da quella delle altre poliolefine viste. In figura 3.32 sono riportati i termogrammi DSC del copolimero sZP4MPD12 tal quale, dai quali si può osservare, subito dopo l'endoterma di fusione posizionata a 87°C, una pronunciata esoterma relativa, molto probabilmente, a fenomeni di reticolazione. L'ipotesi della reticolazione sembra essere confermata dall'assoluta assenza di picchi di cristallizzazione e di nuova fusione nelle curve *b* e *c* rispettivamente di figura 3.32.

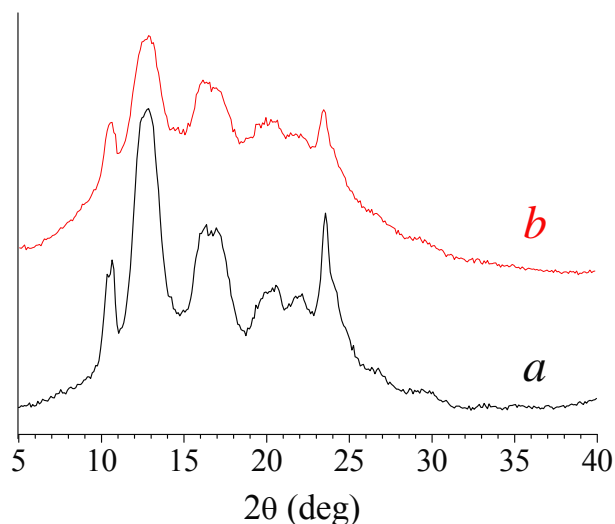


Figura 3.31. Profilo di diffrazione dei raggi X *a*) del campione tal quale di sZPPD12 e *b*) del copolimero sZP4MPD12 tal quale.

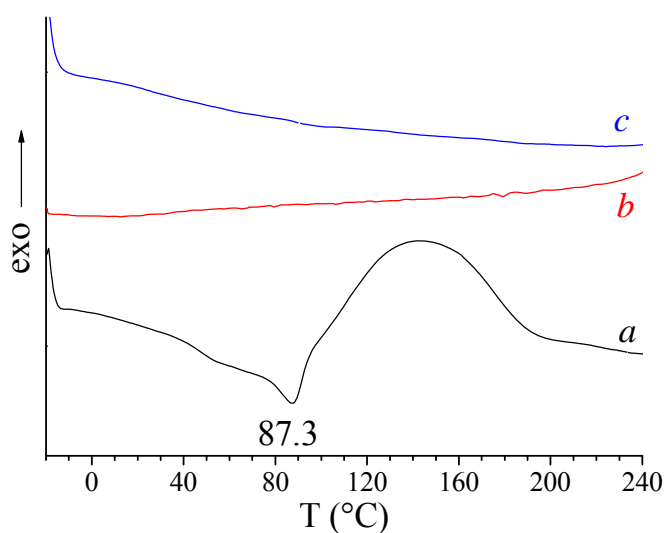


Figura 3.32. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione sZP4MPD12 tal quale. *a*) curva di riscaldamento del campione tal quale; *b*) curva di raffreddamento del campione fuso; *c*) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

Come già accennato in precedenza, la maggior parte delle informazioni necessarie per l'indagine strutturale dei cristalli polimerici si ottiene da immagini di diffrazione dei raggi X di campioni in morfologia fibrosa. Per il sZP4MPD12 risultava impossibile ottenere una fibra stirando campioni pressofusi o estrusi da siringa a causa dei fenomeni di reticolazione che si verificavano in seguito alla fusione. Per questo motivo è stato ottenuto un film di polimero da casting in toluene, che si è però mostrato amorfo all'analisi dei raggi X. Nella speranza che il film cristallizzasse sotto stiro, è stato

deformato fino ad un rapporto di stiro prossimo alla rottura (300%) e spettrato. Nella figura 3.33 vengono riportate l'immagine di diffrazione dei raggi X del film di sZP4MPD12 stirato al 300% (A) ed il corrispondente profilo equatoriale (B). Da questa immagine si osserva che il campione risulta non solo disorientato, ma addirittura ancora amorfo.

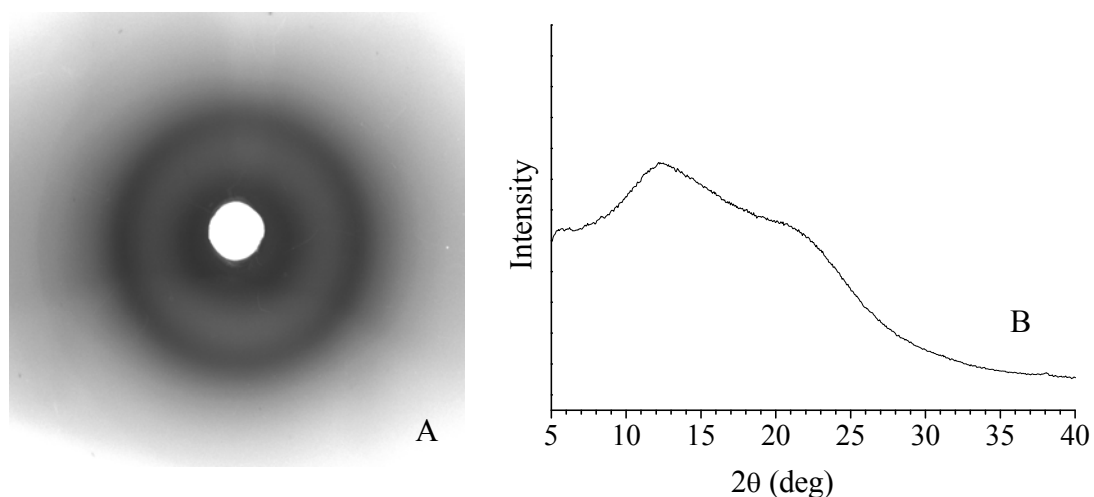


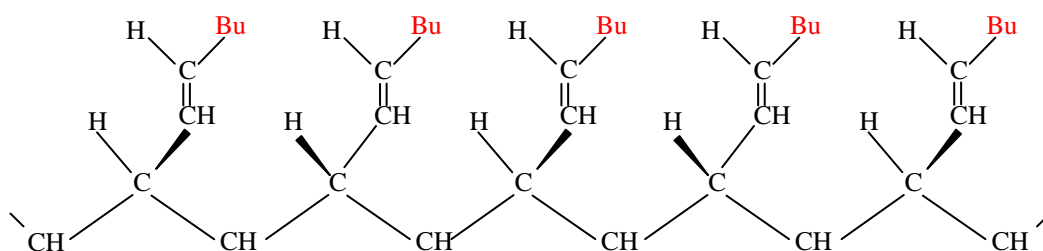
Figura 3.33. Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione di sZP4MPD12 ottenuto da casting in toluene e stirato a temperatura ambiente fino ad ottenere una deformazione $\epsilon = 300\%$ (A) e relativo profilo equatoriale (B).

Purtroppo non essendo riusciti ad ottenere una fibra di questo polimero dal cui spettro di diffrazione dei raggi X poter ricavare la maggior parte delle informazioni strutturali, non è stato possibile determinare la struttura cristallina.

Si spera che la sintesi di nuovi copolimeri di sZP4MPD12 con percentuale di comonomero inferiore al 15% possa fornire campioni che non presentino fenomeni di reticolazione e con masse molecolari tali da poter ottenere il polimero in morfologia fibrosa e poter così completare la determinazione della struttura cristallina.

3.4 Il 1,2-poli(*E*-1,3-octadiene) sindiotattico [sEPOD12]

Il 1,2-poli(*E*-1,3-octadiene) [sEPOD12] da noi studiato è stato di recente sintetizzato per polimerizzazione di addizione 1,2 del (*E*-1,3-octadiene) a -30°C usando $\text{CoCl}_2/(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$ e metilallumossano (MAO). Nello schema 7 è riportata una porzione di catena del sEPOD12 comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal polibutadiene 1,2 sindiotattico per la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo butile (in rosso) nel gruppo laterale. Il doppio legame è in configurazione *trans*.



schema 7

3.4.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Diffrazione dei raggi X e Analisi DSC

Ad oggi in letteratura non è riportata alcuna sintesi né alcuno studio sul sEPOD12.

L'analisi NMR del campione studiato mostra una stereoregolarità espressa in triadi [rr] pari al 70% e unità di addizione 1,2 del 90% circa. Una caratterizzazione effettuata tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC ha mostrato che il sEPOD12 non cristallizza. Infatti, lo spettro di diffrazione dei raggi X di polvere del campione tal quale (figura 3.34) mostra un profilo amorfo indice di un completo disordine strutturale. Anche i termogrammi DSC mostrati in figura 3.35 non evidenziano alcun accenno di cristallinità. Infatti, non si osservano endoterme di fusione durante il riscaldamento del campione tal quale, né tantomeno accenni di cristallizzazione nei termogrammi relativi al raffreddamento del campione fuso. In realtà, nel termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale (figura 3.35 curva *a*) si nota un picco esotermico molto slargato intorno ai 130°C , che potrebbe essere dovuto a qualche fenomeno di reticolazione.

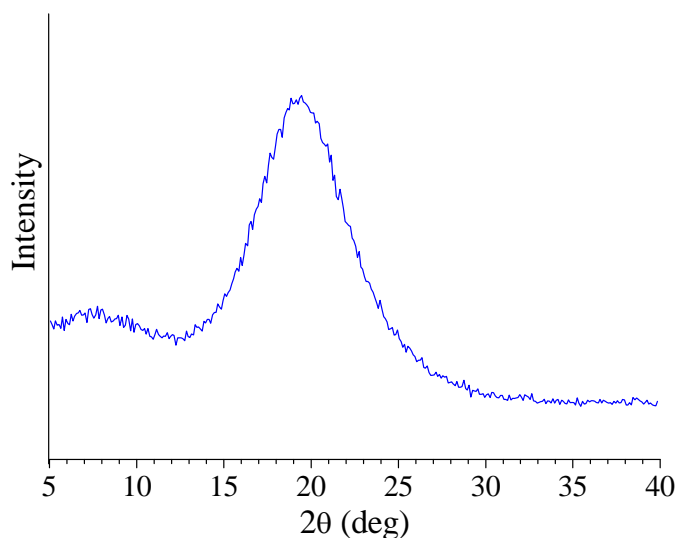


Figura 3.34. Profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di sEPOD12.

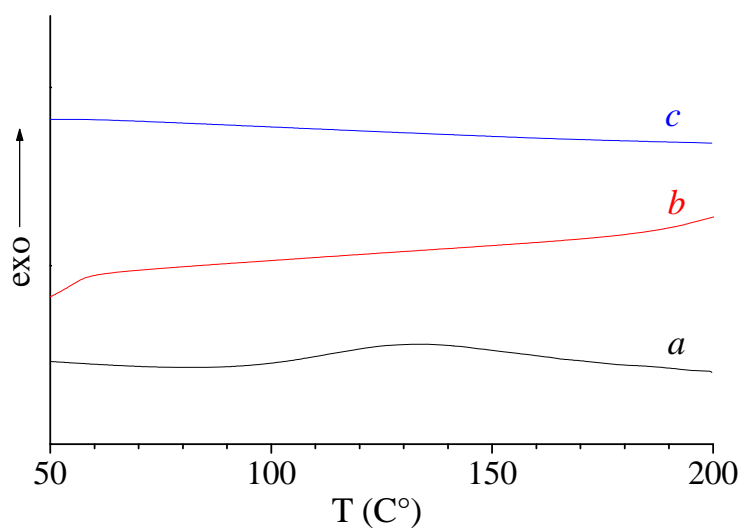


Figura 3.35. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione sEPOD12 tal quale. a) curva di riscaldamento del campione tal quale; b) curva di raffreddamento del campione fuso; c) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

Probabilmente, la presenza di un gruppo laterale molto ingombrante, ha un effetto destabilizzante sull'impacchettamento delle catene, effetto che non permette la cristallizzazione del sEPOD12 o che comunque la rallenta notevolmente. A tal proposito, sono in corso trattamenti di ricottura a varie temperature e per vari tempi, oltre che un costante monitoraggio nel tempo del campione tal quale. Inoltre, a tale disordine strutturale potrebbero concorrere anche difetti di tipo configurazionali o

costituzionali, che come accennato nel primo capitolo giocano un ruolo fondamentale sulla cristallizzazione dei polimeri.

3.5 Differenza strutturali fra le poliolefine studiate

Alla luce di quanto studiato sulle poliolefine, è stato effettuato un confronto tra le strutture cristalline da noi determinate con altre poliolefine sindiotattiche derivanti da monomeri dienici note in letteratura. In particolare sono state confrontate le strutture cristalline del sPBD12, del 1,2-poli(*E*-1,3-pentadiene) sindiotattico [sEPPD12],⁶⁰ del sPMBD34⁶¹ e del sEP3MPD12. Tutti questi polimeri differiscono tra di loro per la sostituzione formale di uno o più atomi di idrogeno del gruppo laterale del sPBD12 con gruppi metilici. In particolare, riferendoci alla figura 3.36, si può osservare che i due gruppi metilici del sEP3MPD12 cerchiati ed indicati come 1 e 2 (rosso), nel sPBD12 sono sostituiti da idrogeni, mentre nel sPMBD34 il solo gruppo 2 è sostituito da un idrogeno e nell'sEPPD12 il solo gruppo 1 è sostituito da un idrogeno. Tutti questi polimeri presentano catene in conformazione *trans*-planare impacchettate in una cella ortorombica elementare in un gruppo spaziale *Pcam*. I valori degli assi della cella elementare di questi polimeri sono riportati in tabella 3.16

Tabella 3.16 Valori degli assi della cella elementare dei polimeri indicati

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
sPBD12	10.98	6.60	5.14
sPMBD34	13.2	6.60	5.27
sEPPD12	14.69	6.59	5.11
sEP3MPD12	15.4	7.45	5.15

I valori degli assi *c* sono molto simili in quanto nelle catene altamente estese di questi polimeri, i gruppi laterali adiacenti sono così distanti tra loro che la sostituzione di gruppi metilici agli atomi di idrogeno non implica interazioni repulsive. Al contrario il valore dell'asse *b* del sEP3MPD12 è significativamente più grande di quello degli altri polimeri. La causa di ciò può essere spiegata considerando il maggiore ingombro sterico dei gruppi metilici del sEP3MPD12 e le conseguenziali interazioni intermolecolari repulsive che si vengono a creare lungo la direzione *b* quando entrambi gli idrogeni del sPBD12 vengono sostituiti. In particolare si può osservare che i valori degli assi *b* del sPBD12, sPMBD34 e sEPPD12 sono praticamente coincidenti in quanto il tipo di interazioni che si vengono a creare in questi polimeri lungo la direzione *b* sono molto simili tra loro (Figura 3.36). Per quanto riguarda l'asse *a* dei quattro polimeri si

può osservare che esso aumenta all'aumentare del numero di gruppi metilici nel gruppo laterale insaturo. Infatti, passando dal sPBD12, che non possiede gruppi metilici nel gruppo laterale, al sPMBD34 e sEPPD12, che hanno entrambi un solo metile, si osserva un aumento dell'asse a , per poi aumentare ulteriormente nel sEP3MPD12 che possiede due gruppi metilici. Il più alto valore dell'asse a del sEPPD12 rispetto al sPMBD34 si può attribuire alla differente posizione del gruppo metilico nei due polimeri, che nel caso del sPMBD34 meglio alloggia con le due catene del layer b adiacente (figura 3.36 b e c).

Estendendo il confronto al sEPOD12 visto nel paragrafo 3.4, si può dire che la sostituzione del gruppo metilico cerchiato ed indicato con 1 nel sEPPD12 con un butile impedisce completamente la cristallizzazione a causa del notevole ingombro sterico del gruppo laterale. Sarebbe interessante studiare un polimero con un gruppo alchilico meno ingombrante, ad esempio un gruppo etilico (ad esempio un 1,2-poli(E -1,3-esadiene) sindiotattico), per vedere fino a che punto la cristallizzazione è impedita o se comunque è influenzata.

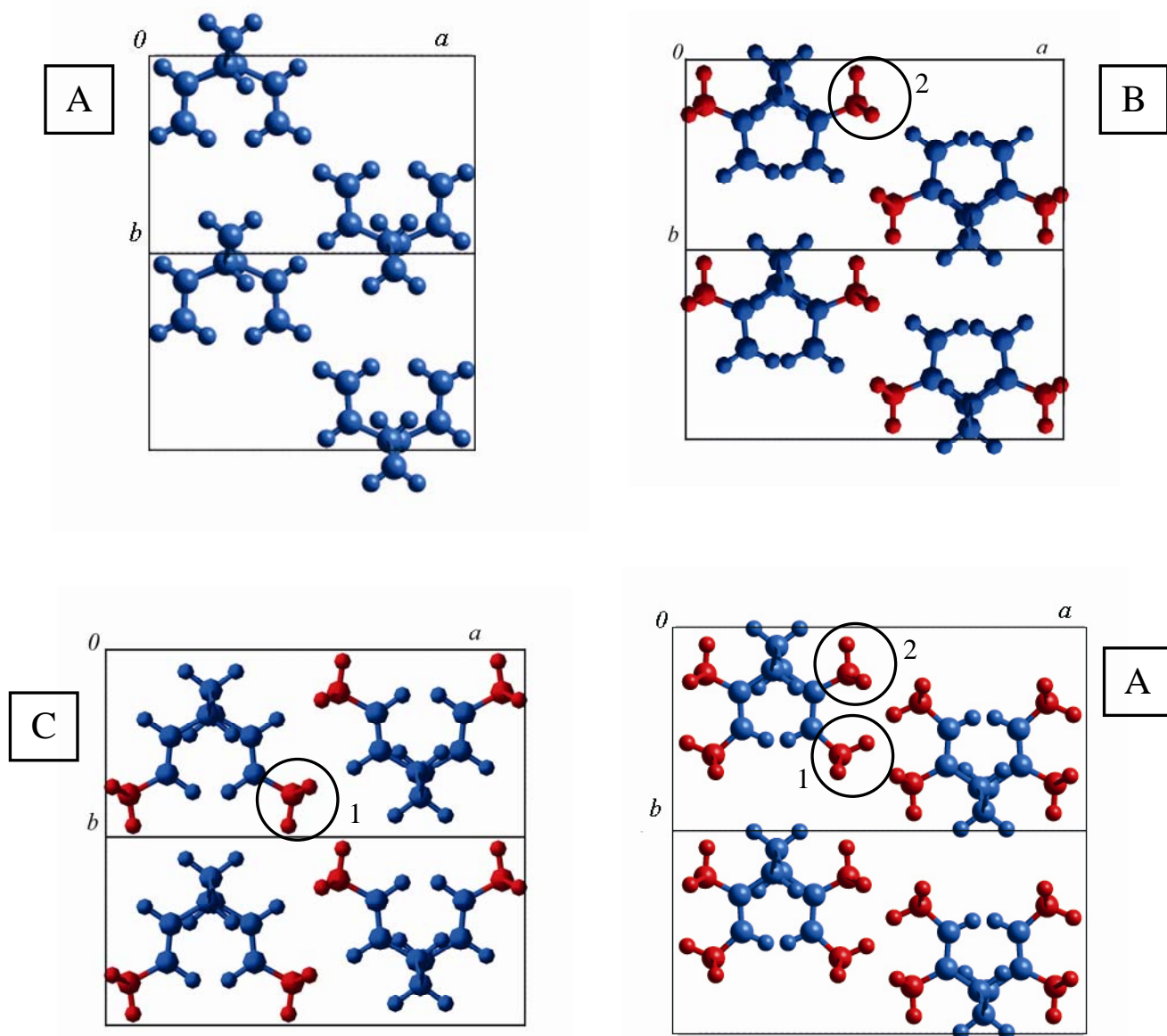


Figura 3.36. Proiezione lungo l'asse c di due celle elementari delle strutture cristalline del A) sPBD12 ($a = 10.98 \text{ \AA}$, $b = 6.6 \text{ \AA}$, $c = 5.14 \text{ \AA}$); B) del sPMBD34 ($a = 13.2 \text{ \AA}$, $b = 6.6 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$); C) del sEPPD12 ($a = 14.69 \text{ \AA}$, $b = 6.59 \text{ \AA}$, $c = 5.11 \text{ \AA}$); D) del sEP3MPD12 ($a = 15.4 \text{ \AA}$, $b = 7.45 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$).

In realtà fra le poliolefine studiate abbiamo analizzato anche il sZPPD12, che differisce dal sPBD12 per la sostituzione di un idrogeno sul carbonio indicizzato come 4 in figura 3.37 con un metile in posizione *cis*.

Di questo polimero non è stato possibile completare la struttura cristallina, ma l'analisi conformazionale effettuate grazie all'analisi NMR prevedeva catene con conformazioni elicoidali non uniforme del tipo T_2G_2 o $T_6G_2T_2G_2$ escludendo la possibilità di conformazioni altamente estese, come è il caso dei polimeri riportati nel confronto. Anche la forte differenza del profilo di diffrazione dei raggi X di polvere del sZPPD12 (figura 3.31 a), sembrava indicare notevoli differenze strutturali.

Quindi, tale studio ci ha permesso di capire che, mentre la sostituzione di un metile con l'idrogeno posizionato sul carbonio indicizzato come 3 nella figura 3.37 (sPMBD34), o con l'idrogeno posizionato in *trans* sul carbonio 4 (sEPPD12) o con entrambi gli idrogeni (sEP3MPD12) sembrano semplicemente influire sulle dimensioni delle celle elementari, lasciando inalterate le conformazioni di catene e gruppi spaziali, un metile in posizione *cis* sul carbonio 4 influenza notevolmente la struttura cristallina.

Questo perché la configurazione *cis* del doppio legame favorisce per motivi energetici una conformazione più simile ad una elicoidale rispetto ad una altamente estesa. Di conseguenza, il sZPPD12, avendo elementi di simmetria della catena diversi da quelli dei polimeri confrontati in figura 3.36, sarà caratterizzato anche da differenti gruppi spaziali.

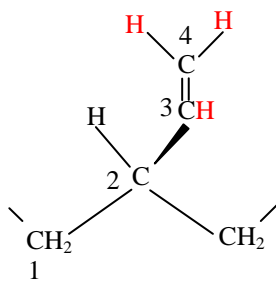


Figura 3.37. Porzione di catena del sPBD12 costituita da una unità monomerica.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. B. Pirozzi, R. Napolitano, S. Esposito, *Macromol. Theory Simul.* **2004**, *13*, 679.
2. D. Y. Yoon, P. R. Sundarajan, P. J. Flory, *Macromolecules*, **1975**, *8*, 765.
3. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 922.
4. C. De Rosa, Z. Gong, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2328.
5. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, *8*, 15.
6. P. Corradini, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 157.
7. B. Pirozzi, R. Napolitano, *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, No. 6, 703.
8. C. De Rosa, V. Venditto, G. Guerra, B. Pirozzi, P. Corradini, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 5645.
9. G. Natta, P. Corradini, *J. Polym. Sci.* **1956**, *20*, 251.
10. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano, *Polymer* **2004**, *45*, 2871.
11. G. Natta, L. Porri, G. Soverzi, *Eur. Polym. J.* **1965**, *1*, 81.
12. B. Pirozzi, R. Napolitano, G. Giusto, S. Esposito, G. Ricci, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8962.
13. G. Ricci, F. Bertini, A. Boccia, L. Zetta, E. Alberti, B. Pirozzi, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7238.
14. G. Ricci, E. Alberti, L. Zetta, T. Motta, F. Bertini, R. Mendichi, P. Arosio, A. Famulari, S. V. Meille, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8353.
15. G. Ricci, S. Italia, L. Porri, *Macromolecules* **1994**, *27*, 868.
16. A. F. Halasa, M. Massiein. In *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., edited by J. I. Kroschwitz John Wiley and sons, New York, **1989**, Vol. 8.
17. J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*; Oxford University: New York **1999**, p. 318.
18. H. Ashitaka, H. Ishikawa, H. Ueno, and A. Nagasaka, *J. Polym. Sci.* **1983**, *21*, 1853.
19. N. K. Kalfoglou and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1970**, *14*, 2481.
20. Y. Obata, C. Tosaki, and M. Ikeyama, *Polym. J.* **1975**, *7*, 207.
21. Y. Obata, C. Homma, C. Tosaki, and N. Shiraishi, *Polym. J.* **1975**, *7*, 217.
22. Y. Obata, C. Homma, C. Tosaki, *Polym. J.* **1975**, *7*, 312.
23. G. Natta and L. Porri, Belg. Pat. **1955**, 549, 544; G. Natta, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 213.

24. J. Jr. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic, New York, **1979**, 144.
25. E. Susa, *J. Polym. Sci. Part C*, **1964**, 4, 399.
26. C. Longiave, R. Castelli, *J. Polym. Sci. Part C*, **1964**, 4, 387.
27. S. Otsuka, K. Mori, M. Kawakami, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1964**, 67, 1652.
28. K. Matsuzaki, T. Yasukawa, *J. Polym. Sci. A-1*, **1967**, 5, 11.
29. Y. Takeuchi, A. Sekimoto, M. Abe, *New Industrial Polymers*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 4, American Chemical Society, Washington, DC, **1974**, 15, 26.
30. C. L. Parris, L. S. Rieve, Ger. Offen., 2, 007, 052; *Chem. Abstr.* **1970**, 74, 23218; K. Mori, T. Taketomi, F. Imaizumi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, **1982**.
31. S. Sugiura, H. Ueno, M. Kono, H. Hamada, *Jpn. Kokoku* **1969**, 72-19, 892; *U. S. Pat.* **1970**, 3, 788, 424.
32. M. Takayanagi, Paper Presented to the 19th Annual Meeting of the International Institute of Synthetic Rubber Procedures, Hong Kong, **1978**.
33. C. De Rosa, A. Buono, L. Caporaso, V. Petraccone, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7349.
34. V. Petraccone, D. La Camera, B. Pirozzi, P. Rizzo, C. De Rosa, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5930.
35. Y. Chatani, Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, *Polymer* **1992**, 33, No 3.
36. C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, C. Manfredi, *Polymer* **1996**, 37, No. 23, 5247.
37. T. Sasaki, H. Sunago, and T. Hoshikawa, *Polymer Engineering and Science* **2003**, 43, No.3.
38. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1207.
39. Y. Chen, D. Yang, y. Hu, X. Zhang, *Christal Growth Design*, **2004**, 34, 117.
40. F. Bertini, M. Canetti, G. Ricci, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 1680.
41. J. Chai, Y. Han, Z. Yuan, R. Cheng, Z. wang, L.Jiang, J. Bi, G. Li, *Polym. Int.*, **2004**, 53, 1127.
42. M. Ren, Q. Chen, J. Song, H. Zhang, X. Sun, Z. Mo, H. Zang, X. Zang, L.Jiang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 553.
43. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S: Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.

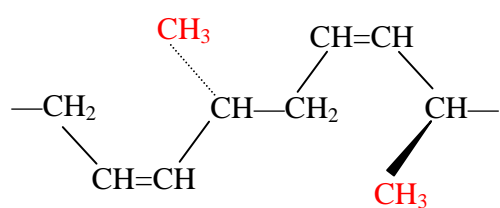
44. S. M. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.
45. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
46. H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *702*, 7338.
47. P. E. McMahon, R. L. McCullough, A. A. Schlegel, *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 4123.
48. V. Petraccone, G. Allegra, P. Corradini, *J. Polym. Sci. C* **1972**, *38*, 419.
49. G. Conte, L. D'Ilario, N. V. Pavel, E. Giglio, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1979**, *17*, 753.
50. E. Giglio, S. Morosetti, A. Palleschi, N. V. Pavel, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1983**, *21*, 321.
51. V. Petraccone, B. Pirozzi, S. V. Meille, *Polymer* **1986**, *27*, 1665.
52. V. Petraccone, B. Pirozzi, S. V. Meille, *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 43.
53. C. Schmiege, H. P. Grossmann, P. C. Hägele, *Polymer* **1990**, *31*, 631.
54. K. J. Ihn, M. Tsuji, S. Isoda, A. Kawaguchi, K. Katayama, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1788.
55. S. P. Chum, W. Knight, J. M. Ruiz, P. J. Phillips, *Macromolecules* **1994**, *27*, 656.
56. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3626.
57. B. Lotz, J-C. Wittmann, "Structure of Polymer Single Crystals" in: *Materials Science and Technology, Vol. 12: Structure and Properties of Polymers*, E. L. Thomas, Ed., VCH, Weinheim 1993, p. 79.
58. D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4201.
59. T. Hahn, Ed. *International Tables for Crystallography*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2002.
60. G. Ricci, T. Motta, A. Boglia, E. Alberti, L. Zetta, F. Bestini, P. Arosio, A. Famulari, S. V. Meille, *Macromolecules*, *38*, 8345, **2005**.
61. B. Pirozzi, R. Napolitano, V. Petraccone, S. Esposito, *Macromol. Chem. Phys.*, *205*, 1343, **2004**.
62. S. Esposito, Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche, **2005**
63. A. Aronne, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 703.
64. R. Napolitano, B. Pirozzi, V. Varriale, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1990**, *28*, 139.
65. R. Napolitano; B. Pirozzi, P. Iannelli, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 827.
66. R. Napolitano, B. Pirozzi, S. Esposito, *Macromol. Symp.* **2006**, *234*, 111.
67. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Eds., *Polymer Handbook*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York **1999**.

68. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.* **1981**, *17*, 1217.
69. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 299.
70. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Polymer* **1997**, *38*, 4847.P.
71. Immirzi, C. Tedesco, S. V. Meille, A. Famulari, S. van Smaalen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3666.

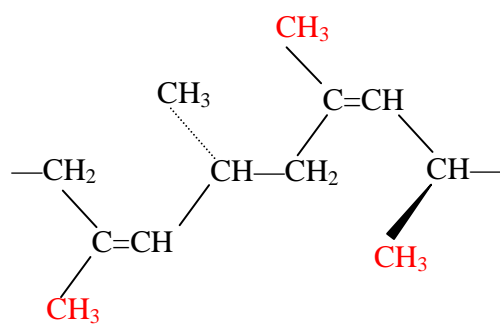
CAPITOLO 4

POLIDIENI DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI

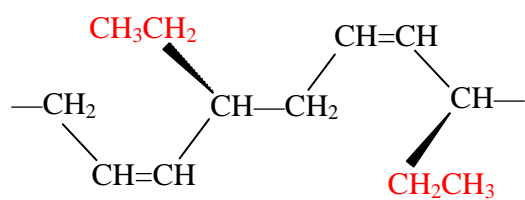
Sono stati studiati diversi polidieni derivanti da monomeri dienici, quali il *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) sindiotattico [scisPPD14], *cis*-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [scisP2MPD14], *cis*-1,4-poli(1,3-esadiene) isotattico [icisPED14], *cis*-1,4-poli(1,3-octadiene) isotattico [icisPOD14], *trans*-1,4-poli(*E*-2-etil-1,3-butadiene) [transP2EtBD14]. Tutti i polidieni studiati sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Dottor Ricci del *CNR-Istituto per lo Studio delle Macromolecole (ISMAL)* di Milano. Il scisP2MPD14, il scisPPD14, il icisPED14, e il icisPOD14 essere considerati come derivati alchil sostituiti del *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene). Infatti, il primo deriva da una sostituzione formale di due atomi di idrogeno, sul carbonio 2 e 4 rispettivamente con gruppi metilici, mentre il secondo, il terzo e il quarto dalla sostituzione di un idrogeno con un metile, un etile ed un butile rispettivamente. Il transP2EtBD14 contiene un gruppo etilico sul carbonio 2 del *trans*-1,4-poli(1,3-butadiene). Le rappresentazioni schematiche di ognuno di questi polimeri sono riportate nello schema 8 ed in rosso sono riportati i gruppi alchilici sostituiti agli idrogeni del *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene).



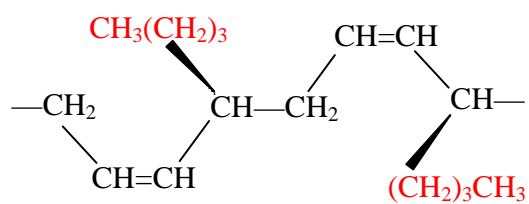
scisPPD14



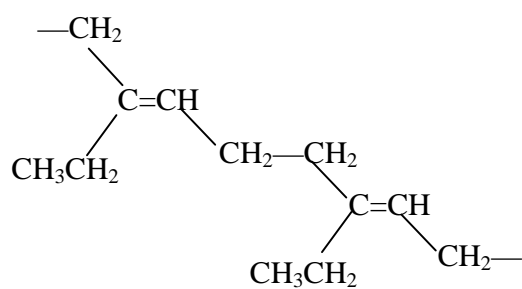
scisP2MPD14



icisPED14



icisPOD14



transP2EtBD14

schema 8

I polidieni, come già accennato in precedenza, possono essere ottenuti per polimerizzazione di addizione 1,4 di 1,3-dieni. Essi sono caratterizzati dalla presenza nella catena polimerica principale di doppi legami seguiti da tre legami semplici. In base alla configurazione dei doppi legami i polidieni vengono classificati come *cis*-tattici o *trans*-tattici. Altri potenziali centri di stereoisomeria sono posizionati sui due atomi di carbonio C_{sp}^3 , per cui se configurazionalmente regolari i polidieni possono essere isotattici o sindiotattici. Polimeri stereoregolari possono essere *cis* o *trans* tattici, isotattici o sindiotattici, e diisotattici o disindiotattici se sono presenti due centri di stereoisomeria tetraedrici. Nell'ultimo caso sono definite strutture *erythro* e *threo* dipendentemente dalla configurazione relativa dei due atomi di carbonio chirali.¹

Tutti i possibili gruppi di ripetizione lineari per i polidieni *cis* e *trans* compatibili con le configurazioni isotattica o sindiotattica sono riportate in figura 4.1.^{2,3}

Allo scopo di considerare solo le possibili conformazioni assunte nello stato cristallino, l'angolo di torsione del legame centrale singolo è assunto pari a 180° (*trans*) in entrambi i polidieni *cis* e *trans*. Questa condizione produce conformazioni sufficientemente estese per ogni valore degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 (figura 4.1).

Il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)$ è generale per polidieni *cis* e *trans*, qualunque siano i sostituenti A e B, e corrispondono a successioni degli angoli di torsione $(\theta_1 cis \theta_2 T)_n$ e $(\theta_1 trans \theta_2 T)_n$. Quando $A = A'$ e $B = B'$, il polimero *cis* può presentare piani *mirror* o assi binari perpendicolari all'asse di catena in corrispondenza dei doppi legami, mentre centri di inversione e assi binari possono essere presenti nel polimero *trans*. Centri di inversione nel centro del legame singolo $CHA-CHA'$ o assi binari che attraversano lo stesso legame e perpendicolari all'asse di catena possono anche essere presenti in entrambi i polimeri *cis* e *trans* (figura 4.1). Come conseguenza, gruppi di ripetizione lineari $s(2/1)m$, $s(M/N)2$, e *tci* sono possibili per i polidieni *cis*, mentre gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$, *ti* e *tci* sono possibili per i polidieni *trans*.²⁻⁵

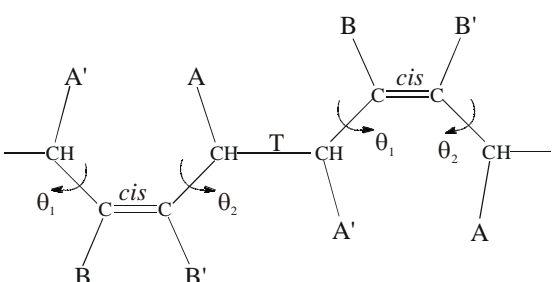
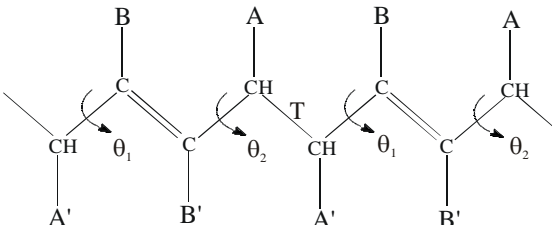
									
se $A = A' \equiv H$									
$A = A'$ $B = B'$	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	T	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ	<i>cis</i> (<i>m</i>)	$-\theta$	T (<i>i</i>)	θ	<i>cis</i> (<i>m</i>)	$-\theta$	$s(2/1)m$	isotattico
	θ	<i>cis</i> (2)	θ	T (2)	θ	<i>cis</i> (2)	θ	$s(M/N)2$	isotattico
	θ	<i>cis</i> (2)	θ	T (<i>i</i>)	$-\theta$	<i>cis</i> (2)	$-\theta$	tci	sindiotattico
	θ	<i>cis</i> (<i>m</i>)	$-\theta$	T (2)	$-\theta$	<i>cis</i> (<i>m</i>)	θ	<i>ciclo</i>	sindiotattico
$A \neq A'$ $B \neq B'$	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	T	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	T	$-\theta_1$	<i>cis</i>	$-\theta_2$	tc	sindiotattico
									
se $A = A' \neq H$									
$A = A'$ $B = B'$	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	T	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ	<i>trans</i> (2)	θ	T (2)	θ	<i>trans</i> (2)	θ	$s(M/N)2$	isotattico
	θ	<i>trans</i> (<i>i</i>)	$-\theta$	T (<i>i</i>)	θ	<i>trans</i> (<i>i</i>)	$-\theta$	ti	isotattico
	θ	<i>trans</i> (2)	θ	T (<i>i</i>)	$-\theta$	<i>trans</i> (2)	$-\theta$	tci	sindiotattico
	θ	<i>trans</i> (<i>i</i>)	$-\theta$	T (2)	$-\theta$	<i>trans</i> (<i>i</i>)	θ	tci	sindiotattico
$A \neq A'$ $B \neq B'$	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	T	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	T	$-\theta_1$	<i>trans</i>	$-\theta_2$	tc	sindiotattico

Figura 4.1. Gruppi di ripetizione lineari e corrispondenti sequenze degli angoli di torsione per i polidieni *cis* e *trans* con l'indicazione della posizione dei piani *mirror* (*m*), centri di inversione (*i*), e assi binari (2) lungo la catena polimerica. È stato assunto *trans* (T) l'angolo di torsione del legame singolo in entrambi i polidieni *cis* e *trans*.

Quando $A = A' \neq H$, i gruppi di ripetizione lineari $s(2/1)m$ e $s(M/N)2$ sono compatibili con le catene *cis* isotattiche, mentre simmetrie $s(M/N)2$ e *ti* sono compatibili con polidieni *trans* isotattici, e solo il gruppo di ripetizione *tci* è possibile per polimeri sindiotattici *cis* o *trans*. In questi casi solo un angolo di torsione (θ in figura 4.1) nella catena principale è indipendente per ogni gruppo di ripetizione lineare.²

Nel caso dei polimeri *cis*, se i piani *mirror* perpendicolari all'asse di catena, bisecanti i doppi legami, e gli assi binari perpendicolari all'asse di catena, che attraversano il legame singolo CHA-CHA', sono anche presenti, una conformazione del tipo $(\theta \text{ cis } -\theta \text{ T } -\theta \text{ cis } \theta \text{ T})_n$ è prodotta e la catena degenera in un ciclo.^{2,4}

Quando $A \neq A'$ o $B \neq B'$, la simmetria è più bassa e i soli possibili gruppi di ripetizione lineari sono $s(M/N)$ e *tc* per polimeri isotattici e sindiotattici, rispettivamente, in entrambe le configurazioni *cis* e *trans*. In questi casi, due angoli di torsione indipendenti nella catena principale definiscono la conformazione regolare (θ_1 e θ_2 in figura 4.1).

Anche per i polidieni la reale conformazione assunta dalla catena sotto il vincolo del principio di equivalenza è determinata da fattori energetici come definito dal principio della minima energia conformazionale. Gli angoli di torsione dei legami singoli adiacenti ai doppi legami assumono preferenzialmente valori uguali a 120° o -120° . Infatti, l'energia torsionale intrinseca è ancora descritta da una funzione "threefold", ma i minimi energetici si hanno per valori degli angoli di torsione di 120° , -120° e 0° (anticlinale A^+ e A^- e *cis*).⁷⁷ I minimi sono separati da una barriera energetica più bassa rispetto a quella della funzione energia torsionale di legami singoli adiacenti a legami singoli. Per queste ragioni, nei polidieni deviazioni dagli angoli di torsione di equilibrio sono possibili a più basso costo dell'energia, e inoltre, l'energia di impacchettamento può giocare un ruolo importante nel determinare la conformazione di catena nello stato cristallino.

Dei polidieni studiati, in letteratura sono stati riportati, negli anni passati, calcoli di energia conformazionale solamente per il scisPPD14.⁷⁻⁹ Tali calcoli hanno mostrato tre minimi energetici, il più basso dei quali corrispondente ad una sequenza $(A^- \text{ cis } A^+ \text{ T } A^+ \text{ cis } A^- \text{ T})_n$, non possibile in un polidieno 1,4-*cis* sindiotattico (figura 4.1) e quindi scartato, e altri due minimi ad energia leggermente superiore ($0.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) corrispondenti ad una conformazione *tc* $(A^- \text{ cis } A^- \text{ T } A^+ \text{ cis } A^+)_n$.

Per l'icisPED14, in letteratura è stata riportata recentemente la sintesi e la struttura cristallina determinata in questo lavoro di dottorato.¹⁰

Per tutti gli altri polimeri nessuna sintesi né caratterizzazione è riportata in letteratura.

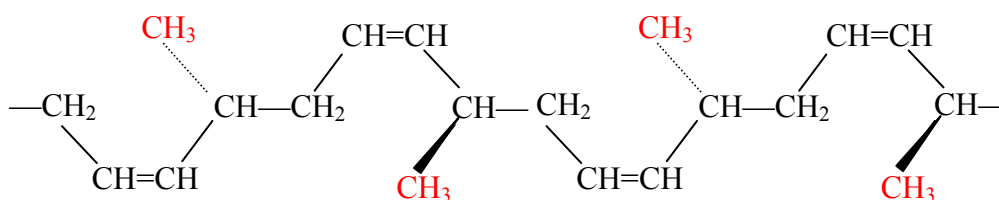
In tabella 4.1 sono riportate le conformazioni trovate per polidieni rappresentativi con $A=A'=H$ e B o B' uguali ad H o CH_3 ; sono riportati anche gli assi c di catena.

Tabella 4.1. Dati strutturali di polidieni. *it* = isotattico, *st* = sindiotattico.

Polimero	Minimi energetic	<i>c</i> (Å)	Conformazione nello stato cristallino	Simmetria di catena	Gruppo spaziale
<i>cis</i> -1,4-Poli(1,3-butadiene)	$A^+cisA^+T; A^+cisA^+T$	8.6	$(A^+cisA^+TA^-cisA^-T)_n$	tci	$C2/c$
<i>trans</i> -1,4-Poli(1,3-butadiene) forma I	$A^+transA^+T; A^+transA^+T; CtransA^+T; A^+transCT$	4.83	$(A^+transA^-T)_n$	ti	$P2_1/a$
<i>trans</i> -1,4-Poli(1,3-butadiene) forma II		4.66	$...A^+transA^+T...CtransA^+T...$	Disordinata	-
<i>cis</i> -1,4-Poli(isoprene)	$A^+cisA^+T; A^+cisA^+T$	8.10	$...A^+cisA^+TA^-cisA^+T...$	Disordinata	$Pbca$
<i>trans</i> -1,4-Poli(isoprene) forma α	$A^+transA^+T; A^+transA^+T; CtransA^+T$	8.77	$(CtransA^+TCtransA^-T)_n$	tc	$P2_1/c$
<i>trans</i> -1,4-Poli(isoprene) forma β	$CtransA^+T$	4.72	$(A^+transA^-T)_n$	t1	$P2_12_12_1$
<i>cis</i> -1,4-Poli(2- <i>t</i> -butil-1,3-butadiene)		15.3		s(11/3)	-
<i>cis</i> -1,4-Poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene)	$A^+cisA^+T; A^+cisA^+T$	7.0	$(A^+cisA^+TA^-cisA^-T)_n$	tci	-
<i>trans</i> -1,4-Poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene)	$A^+cisA^+T; A^+cisA^+T$	4.35	$(A^+transA^-T)_n$	ti	-
<i>it-cis</i> -1,4-Poli(1,3-pentadiene)	$A^-cisA^+T; A^-cisA^+T$	8.17	$(A^-cisA^+T)_n$	s(2/1)	$P2_12_12_1$
<i>it-trans</i> -1,4-Poli(1,3-pentadiene)	$A^-transA^+T; A^-transA^-T$	4.85	$(A^-transA^+T)_n$	t1	$P2_12_12_1$
<i>st-cis</i> -1,4-Poli(1,3-pentadiene)	$A^-cisA^+T; A^-cisA^-T$	8.5	$(A^-cisA^-TA^+cisA^+T)_n$	tc	$P2_1/c$
<i>it-cis</i> -1,4-Poli(2-metil-1,3-pentadiene) forma α	$A^-cisA^+T; A^-cisA^-T$	7.87	$(A^-cisA^+T)_n$	s(2/1)	$Pbca$
<i>it-cis</i> -1,4-Poli(2-metil-1,3-pentadiene) forma β		7.90	$(A^-cisA^+T)_n$	s(2/1)	$P2_12_12_1$
<i>it-trans</i> -1,4-Poli(2-metil-1,3-pentadiene)	$A^-transA^+T; A^-transA^-T$	4.82	$(A^-transA^+T)_n$	t1	$P2_1/c$
<i>it-cis</i> -1,4-Poli(3-metil-1,3-pentadiene)	$A^-cisA^+T; A^-cisA^-T$	8.0	$(A^-cisA^+T)_n$	s(2/1)	-
<i>st-cis</i> -1,4-Poli(3-metil-1,3-pentadiene)	$A^-cisA^+T; A^-cisA^-T$	8.6	$(A^-cisA^-TA^+cisA^+T)_n$	tc	-
<i>it-trans</i> -1,4-Poli(1,3-esadiene)		4.85	$(A^-transA^+T)_n$	t1	$P2_12_12_1$
<i>it-cis</i> -1,4-Poli(1,3-esadiene)		8.0	$(A^-cisA^+T)_n$	s(2/1)	-
<i>it-trans-erythro</i> -Poli(metilsorbato)	$A^-transA^+T; A^-transA^-T$	4.8	$(A^-transA^+T)_n$	t1	-
<i>it-trans-threo</i> -Poli(metilsorbato)	$A^+transA^+T; A^+transA^-T$	9.4	$(A^+transA^-TA^-transA^+T)_n$	s(M/N)	-
<i>trans</i> -Polipentamero		11.9	$(A^+transA^-T_2)_n$	s(2/1)m	-
<i>trans</i> -Polieptamero		17.1	$(A^+transA^-T_4)_n$	s(2/1)m	-
<i>trans</i> -Poliottamero		9.85	$(A^+transA^-T_5)_n$	ti	-
<i>trans</i> -Polidodecamero		14.85	$(A^+transA^-T_9)_n$	ti	-

4.1 Il *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) sindiotattico [scisPPD14]

I campioni di *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) sindiotattico [scisPPD14] da noi studiati sono stati sintetizzati a -30°C con sistemi catalitici a base di cobalto, ed in particolare il $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ e il CoCl_2 utilizzando MAO come cocatalizzatore. Tali sistemi catalitici consentono una polimerizzazione di tipo *cis*-1,4 (~95%) ed il polimero derivante è altamente sindiotattico. Nello schema 9 è riportata una porzione di catena del scisPPD14 comprendente quattro unità monomeriche. Questo polimero differisce dal –*cis*-1,4-poli(1,3-butadiene) per la sostituzione un atomo di idrogeno con un gruppo metilico (in rosso).



schema 9

4.1.1 Stato dell'arte

La sintesi del scisPPD14 fu riportata per la prima volta da Natta et al.¹¹ Tale polimero presentava una percentuale di addizione 1,4 molto bassa. Negli anni passati fu riportato in letteratura un asse *c* sperimentale e soltanto un modello teorico del scisPPD14.^{7, 11} Non è mai stata riportata un'immagine di diffrazione di raggi X di un campione in morfologia fibrosa. Nel corso di questi ultimi anni sono stati sintetizzati diversi campioni di scisPPD14, utilizzando sempre catalizzatori a base di Cobalto, e con diverse temperature di polimerizzazione. È stato sintetizzato anche un copolimero con piccole quantità di butadiene come comonomero, ma in nessun caso sono stati ottenuti polimeri con pesi molecolari tali da permettere l'ottenimento di campioni in morfologia fibrosa e calcolare così l'asse *c* sperimentale, indispensabile per lo studio della struttura cristallina.

4.1.2 Caratterizzazione del campione polimerico

L'analisi ¹³C NMR del scisPPD14 ha mostrato una microstruttura del polimero essenzialmente di tipo *cis*-1,4 (> 95%) ed altamente sindiotattica.

Il polimero è stato da noi caratterizzato mediante diffrazione dei raggi X e analisi DSC.

Diffrazione dei raggi X

In figura 4.2 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di polveri con il relativo grado di cristallinità del campione tal quale. Il profilo dell'amorfo è stato ottenuto raccogliendo il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione appena pressofuso e raffreddato a temperatura ambiente. Infatti il scisPPD14, contrariamente a quanto visto nelle poliolefine studiate, cristallizza lentamente a temperatura ambiente, mostrandosi amorfo appena raffreddato dal fuso. Dalla figura 4.2 si può osservare che il profilo di diffrazione di raggi X di polveri presenta dei riflessi ben definiti, ma un grado di cristallinità relativamente basso. Per valutare il tempo necessario alla cristallizzazione dell'scisPPD14 dal fuso, sono state effettuate cinetiche di cristallizzazione registrando profili di diffrazione dei raggi X su un campione pressofuso e raffreddato all'aria ad intervalli di tempi regolari fino a completa cristallizzazione a temperatura ambiente (figura 4.3). Dai profili riportati in figura 4.3 si osserva, che il profilo di diffrazione dei raggi X registrato dopo quattro ore dalla fusione è ancora amorfo e la cristallizzazione del polimero la si può ritenere completa solo al quinto giorno. Infatti, i profili registrati nei giorni successivi al quinto sono praticamente coincidenti.

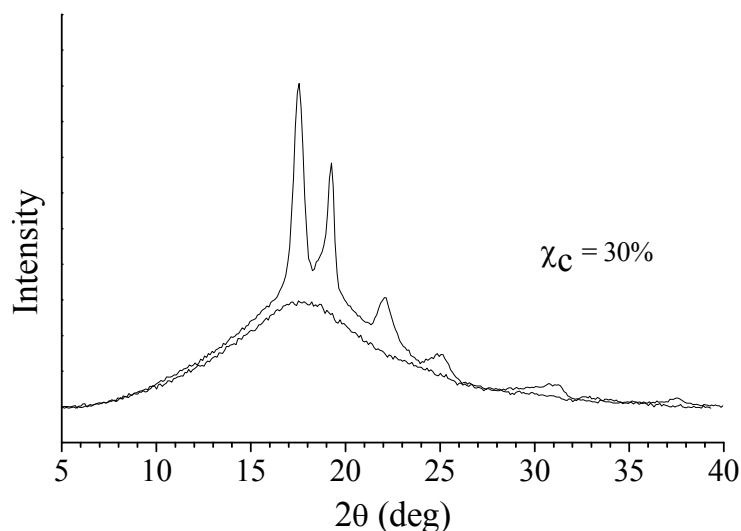


Figura 4.2. Profilo di diffrazione dei raggi X di polveri e grado di cristallinità (χ_c) del campione di scisPPD14 tal quale. È riportato il profilo della fase amorfa.

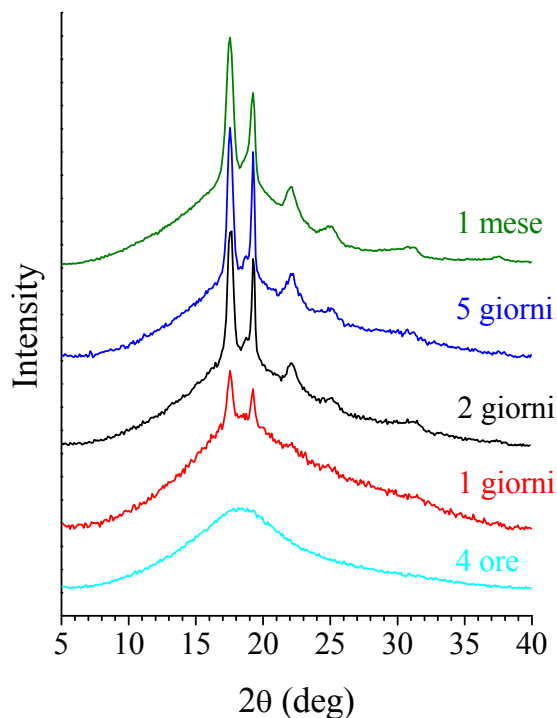


Figura 4.3. Profili di diffrazione dei raggi X del campione scisPPD14 pressofuso e raffreddato all'aria, registrati a temperatura ambiente in tempi successivi.

Analisi DSC

Nella figura 4.4 sono riportati i diagrammi DSC dell'scisPPD14. In particolare è riportato il termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale fino ad una temperatura sufficientemente superiore a quella di fusione (*a*), quello relativo al raffreddamento del campione fuso (*b*) e quello del riscaldamento del campione raffreddato dal fuso (*c*). L'analisi DSC mostra un'endoterma di fusione relativa al campione tal quale ad una temperatura molto bassa (40°C), mentre non si osserva alcuna cristallizzazione negli altri due termogrammi. Inoltre si possono notare i flessi relativi alle temperature di transizione vetrosa posizionati a 44°C , 57°C e 48°C nei termogrammi *a*, *b* e *c* rispettivamente. La mancata cristallizzazione del polimero durante il raffreddamento del campione fuso e il riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso è in linea con quanto osservato nella cinetica di cristallizzazione (figura 4.3).

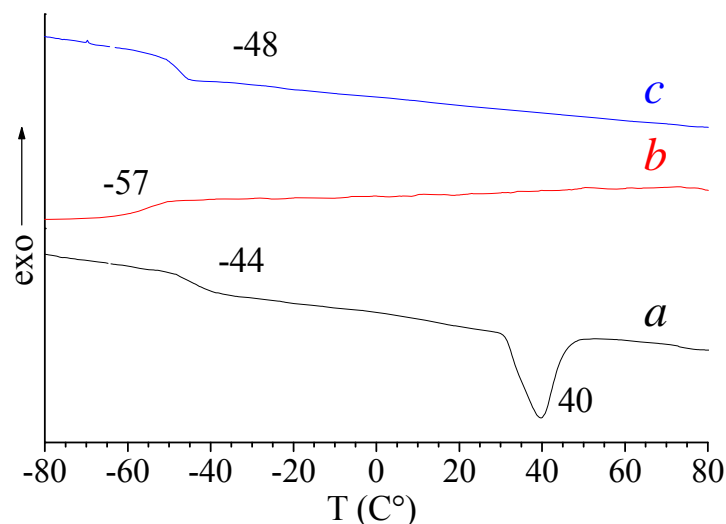


Figura 4.4. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione tal quale di scisPPD14: *a*) curva di riscaldamento del campione tal quale; *b*) curva di raffreddamento del campione fuso; *c*) curva di riscaldamento del campione raffreddato dal fuso.

Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

Come già accennato in precedenza, la maggior parte delle informazioni necessarie per l'indagine strutturale dei cristalli polimerici si ottiene da immagini di diffrazione dei raggi X di campioni in morfologia fibrosa. In questi anni non si è mai riusciti ad ottenere una fibra di scisPPD14 per le scarse proprietà meccaniche del polimero a causa dei bassi pesi molecolari.

Sono stati effettuati diversi tentativi stirando e spettrando a bassa temperatura campioni estrusi da siringa, con scarsi risultati. La scelta di tentare lo stiro a bassa temperatura è stata dettata dalla necessità di irrigidire il campione e limitare quanto più possibile lo scorrimento viscoso delle catene durante lo stiro e l'acquisizione dell'immagine di diffrazione dei raggi X. Per questo motivo, considerando che la temperatura di transizione vetrosa del scisPPD14 è circa -50°C (figura 4.4), sono stati condotti diversi esperimenti in un intervallo di temperatura che va da 0°C a -100°C.

Un ulteriore tentativo, è stato condotto utilizzando un potente estrusore meccanico del politecnico di Leira in Portogallo. In tale sistema, il polimero veniva fuso in una cella di carico e poi estruso alla temperatura scelta. All'uscita dall'estrusore ed in condizioni di temperatura controllata, il campione veniva posizionato sotto la sorgente di raggi X e veniva raccolta l'immagine con un detector CCD. Con questa tecnica è

stato effettuato un solo esperimento a -40°C , ma anche in questo caso con scarsi risultati.

Un ultimo tentativo è stato effettuato stirando in continuo campioni pressofusi di scisPPD14, completamente cristallizzati a temperatura ambiente, a diverse velocità di stiro per mezzo di un sistema dinamometrico posizionato direttamente sotto una sorgente di luce di sincrotrone. Questi esperimenti sono stati effettuati presso “The Daresbury Laboratory (UK)”. Sono stati condotti stiri a velocità di 10mm/min, 20mm/min e 30mm/min e a temperature di -20°C , -40°C e -60°C . Tale sistema, grazie alla elevata energia della radiazione scelta, riusciva a collezionare immagini di diffrazione durante lo stiro ad intervalli di un secondo, permettendo così di analizzare in tempo reale le variazioni strutturali che avvenivano durante la deformazione del provino. In figura 4.5 è riportata una sequenza delle immagini di diffrazione raccolte ad intervalli di 1 sec e a -40°C durante uno stiro continuo condotto ad una velocità di 30mm/min utilizzando la radiazione di sincrotrone. Si può osservare che il campione di scisPPD14 si rompe a deformazioni molto basse ($33\% < \epsilon < 50\%$) (figure 4.5 B e C) ed anche per deformazioni prossime alla rottura i suoi cristalli non risultano orientati (figure 4.5 A e B).

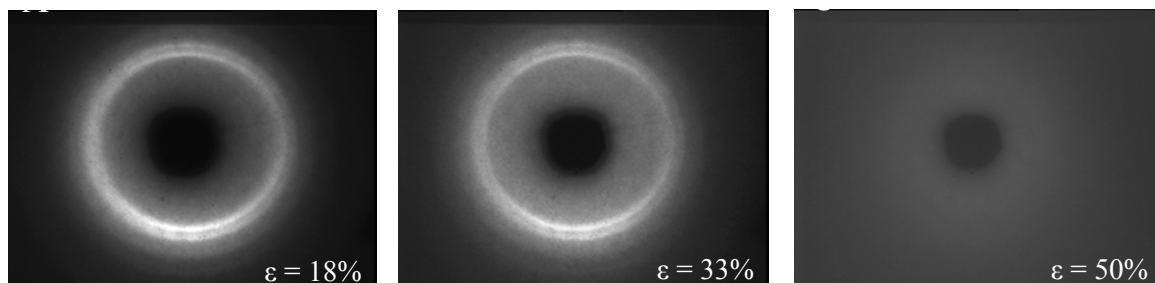


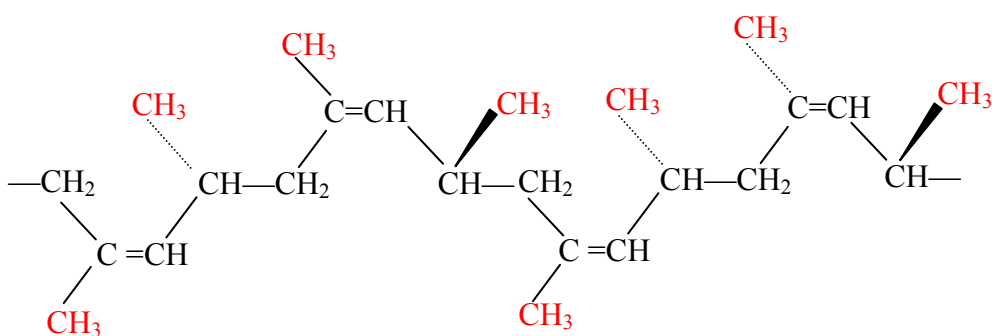
Figura 4.5. Immagini di diffrazione della radiazione di sincrotrone di un campione pressofuso di scisPPD14, completamente cristallizzato a temperatura ambiente, stirato a -40°C ad una velocità di 30mm/min. Le immagini sono raccolte ad intervalli di 1 sec. Per ciascuna immagine è riportata la percentuale di stiro (ϵ (%)) corrispondente.

Purtroppo non essendo riusciti ad ottenere una fibra di questo polimero non è stato possibile determinare la struttura cristallina.

Si spera che la sintesi di nuovi campioni con masse molecolari elevate possa permettere di ottenere il scisPPD14 in morfologia fibrosa e poter così completare la determinazione della struttura cristallina.

4.2 *cis*-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [scisP2MPD14]

Il campione di *cis*-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene) sindiotattico [scisP2MPD14] da noi studiato è stato sintetizzato in eptano a -30°C con un sistema ternario a base di neodimio, ed in particolare il $\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(\text{iBu})_3$. Il monomero di partenza è l'isomero *E* del 2-metil-1,3-pentadiene. Nello schema 10 è riportata una porzione di catena del scisP2MPD14 comprendente quattro unità monomeriche. Questo polimero differisce dal *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene) per la sostituzione di due atomi di idrogeno con gruppi metilici (in rosso).



Schema 10

4.2.1 Stato dell'arte

Il P2MPD14 fu polimerizzato per la prima volta da Cabassi et al. a 0°C con lo stesso sistema ternario a base di neodimio utilizzato per la sintesi del nostro campione.¹² Questo tipo di sistemi catalitici, a seconda che siano omogenei o eterogenei, possono contenere siti attivi di diverso tipo, responsabili della formazione di macromolecole isotattiche o sindiotattiche.¹²⁻¹⁵ Utilizzando un sistema eterogeneo, il prodotto di polimerizzazione è una miscela di macromolecole sindio/iso con un rapporto di diadi r/m 50/50. Mentre il polimero isotattico [icisP2MPD14] lo si riesce ad ottenere puro mediante estrazione del prodotto di polimerizzazione, quello sindiotattico lo si ottiene sempre in miscela con macromolecole altamente isotattiche.¹² Utilizzando un sistema omogeneo, il prodotto di polimerizzazione è una miscela sindio/iso con un rapporto r/m 80/20. La struttura cristallina dell'icisP2MPD14 è stata già determinata negli anni passati e prevede due forme cristalline denominate forma α e β rispettivamente.^{12, 13, 16} Ad oggi non esiste un sistema catalitico sindiospecifico per il P2MPD14; il massimo rapporto di diadi r/m che si riesce ad ottenere è 80/20.

4.2.2 Caratterizzazione dei campioni polimerici

Per i nostri studi disponevamo di un campione con un rapporto di diadi r/m 80/20 (da catalisi omogenea), uno 50/50 e uno isotattico (da catalisi eterogenea). Il nostro interesse è focalizzato sul campione sindiotattico. I rapporti di diadi sono stati determinati per mezzo dell'analisi NMR in soluzione (^1H e ^{13}C), la quale ci ha mostrato anche un'alta percentuale di unità di tipo *cis*-1,4 (98-99%) per tutti e tre i campioni caratterizzati. Inoltre l'analisi viscosimetrica ha mostrato che nei campioni misti le catene isotattiche hanno pesi molecolari decisamente più grandi delle catene sindiotattiche.¹² La densità sperimentale del scisP2MPD14 è stata calcolata per flottazione ed è $0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Il polimero è stato caratterizzato anche mediante diffrazione dei raggi X e analisi DSC.

Diffrazione dei raggi X

In figura 4.6 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di polvere con i relativi gradi di cristallinità dei tal quali del campione r/m=80/20 (*a*), del campione r/m=50/50 (*b*) e del campione isotattico (*c*). Il profilo dell'amorfo è stato ottenuto raccogliendo il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione pressofuso e raffreddato a temperatura ambiente. Infatti, il cisP2MP14, analogamente a quanto visto con il scisPPD14, cristallizza lentamente a temperatura ambiente, mostrandosi amorfo appena raffreddato dal fuso. Dalla figura 4.6 si può osservare che i profili di diffrazione relativi ai campioni r/m=50/50 e r/m=80/20 (*a* e *b* rispettivamente) si differenziano leggermente per le intensità dei riflessi, ma entrambi possiedono il riflesso posizionato a $2\theta=16.15^\circ$ che è presente anche nel profilo relativo al campione completamente isotattico. Inoltre si osserva che i gradi di cristallinità diminuiscono all'aumentare del contenuto delle catene sindiotattiche, così come le dimensioni dei cristalli (Scherrer).

Analisi DSC

Nella figura 4.7 sono riportati i diagrammi DSC del campione scisP2MPD14 r/m=80/20, cisP2MPD14 r/m=50/50 e icisP2MPD14. In particolare per ciascun campione è riportato il termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale fino ad una temperatura sufficientemente superiore a quella di fusione (*a*), quello relativo al raffreddamento del campione fuso (*b*) e quello del riscaldamento del

campione raffreddato dal fuso (*c*). L'analisi DSC mostra in tutte le curve relative al riscaldamento dei campioni tal quali endoterme di fusione (termogrammi *a*) alle temperature indicate, mentre esoterme di cristallizzazione non si osservano nelle curve di raffreddamento dal fuso, ma in quelle di riscaldamento dei campioni raffreddati dal fuso, alle esoterme di cristallizzazione seguono le fusioni delle fasi appena cristallizzate (termogrammi *c*). Si può osservare, inoltre, che nel termogramma *a* relativo al riscaldamento del campione 80/20 tal quale, sono presenti due endoterme di fusione, una posizionata a 147.6°C e l'altra a 167.6°C. La prima endoterma è posizionata alla stessa temperatura del campione isotattico, la qual cosa fa pensare che tale fusione è relativa alle catene isotattiche presenti nella miscela sindio/iso del polimero con $r/m=80/20$ tal quale. Altra ipotesi è che la presenza del doppio picco potrebbe essere dovuto a fenomeni di fusione e ricristallizzazione durante il riscaldamento di cristalli meno perfetti.

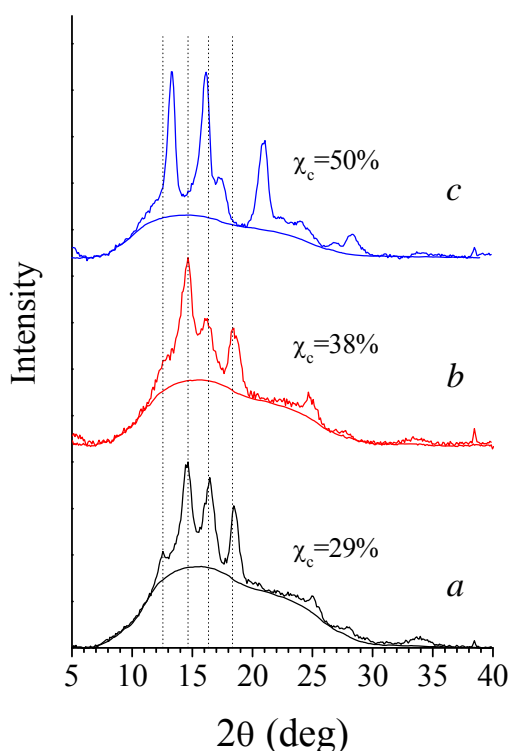


Figura 4.6. Profili di diffrazione dei raggi X di polvere e gradi di cristallinità (χ_c) dei campioni tal quali di scisP2MPD14 $r/m=80/20$ (*a*), scisP2MPD14 $r/m=50/50$ (*b*) e icisP2MPD14 (*c*). È riportato il profilo della fase amorfa.

La mancata cristallizzazione nei termogrammi *b* ci conferma quanto già notato nell'analisi di diffrazione dei raggi X, ovvero che i campioni cristallizzano lentamente a temperatura ambiente, mostrandosi amorfi appena raffreddati dal fuso.

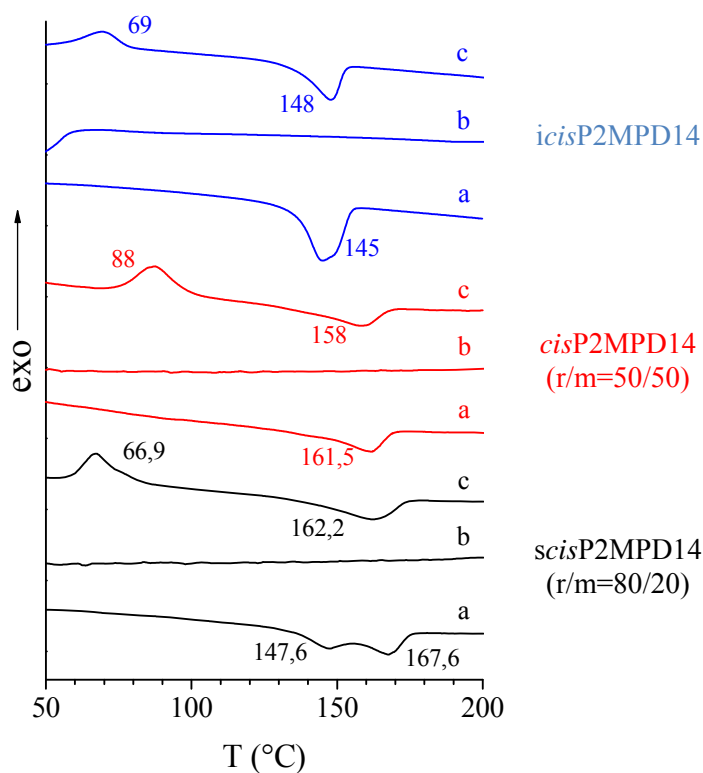


Figura 4.7. Termogrammi DSC registrati in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto dei campioni tal quali di *scis*P2MPD14 r/m=80/20, *cis*P2MPD14 r/m=50/50 e *icis*P2MPD14: a) curve di riscaldamento dei campioni tal quali; b) curve di raffreddamento dei campioni fusi; c) curve di riscaldamento dei campioni raffreddati dal fuso.

Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

Come già accennato in precedenza, la maggior parte delle informazioni necessarie per l'indagine strutturale dei cristalli polimerici si ottiene da immagini di diffrazione dei raggi X di campioni in morfologia fibrosa.

Essendo il campione sindiotattico oggetto del nostro studio, è stato tentato in prima istanza di ottenere una fibra del campione *scis*P2MPD14 con un rapporto di diadi r/m=80/20. È stato tentato di stirare a varie deformazioni diversi provini di *scis*P2MPD14 ottenuti per pressofusione, ma i campioni risultavano disorientati fino a deformazioni prossime alla rottura. In particolare le immagini di diffrazione dei raggi X

di campioni stirati ad una deformazione del 650% risultavano polarizzate, ma non orientate, e a stiri leggermente superiori i provini si rompevano. Questo comportamento è stato riscontrato su almeno cinque provini. Ulteriori tentativi sono stati effettuati stirando campioni estrusi da siringa, ottenendo un comportamento del tutto analogo ai provini ottenuti per pressofusione, ovvero le immagini di diffrazione dei raggi X mostravano campioni non orientati per deformazioni prossime alla rottura. In figura 4.8A e 4.8B sono riportate rispettivamente le immagini di diffrazione dei raggi X di un campione di scisP2MPD14 ottenuto per pressofusione e stirato a deformazioni prossime alla rottura ed uno estruso da siringa e stirato a deformazioni prossime alla rottura ($\epsilon=650\%$).

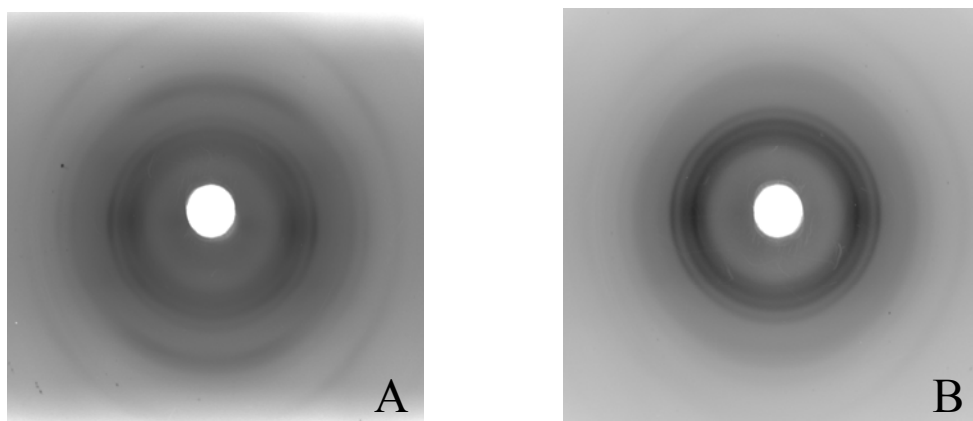


Figura 4.8. Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione di scisP2MPD14 con un rapporto di diadi $r/m=80/20$ ottenuto per pressofusione e stirato a deformazioni prossime alla rottura (A) ed uno estruso da siringa e stirato a deformazioni prossime alla rottura ($\epsilon=650\%$).

Come visto nell'analisi di diffrazione dei raggi X di polveri, il profilo di diffrazione del campione scisP2MPD14 con $r/m=80/20$ mostra una forte somiglianza con quello del campione $r/m=50/50$. Per questo motivo, è stato tentato di ottenere una fibra del campione $r/m=50/50$ per stiro di un film ottenuto per pressofusione. Nella figura 4.9 è riportata l'immagine di diffrazione di una fibra del campione scisP2MPD14 $r/m=50/50$ (a) ed il relativo profilo equatoriale (b), ottenuta stirando a 90°C un campione pressofuso fino ad una deformazione del 650% e successivamente ricotto a 150°C per un'ora. La fibra appare discretamente orientata ed il suo spettro mostra diversi riflessi equatoriali e riflessi di strato. Nella tabella 4.2 sono riportati i riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di figura 4.9 a.

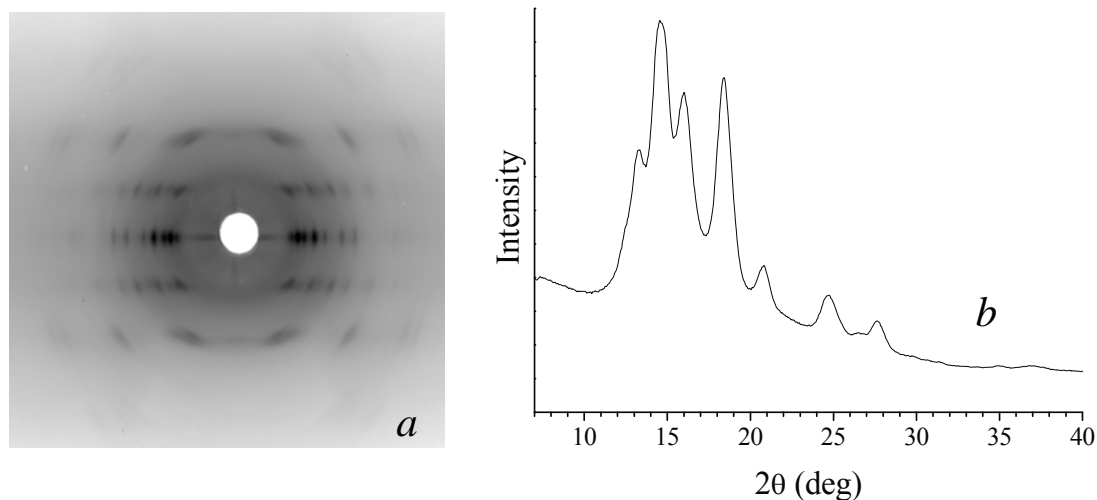


Figura 4.9. Immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra di cisP2MPD14 $r/m=50/50$ ottenuta per stiro a 90°C di un campione pressofuso fino ad una deformazione del 650% e successiva ricottura a 150°C per 1 h (a) e relativo profilo equatoriale (b).

Tabella 4.2. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d), coordinate cilindriche reciproche (ξ , ζ) ed intensità (I) dei riflessi osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 4.9a.

spettro di fibra di figura 4.9 a							
ℓ	2x (mm)	2y (mm)	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	$\xi(1/\text{\AA})$	$\zeta(1/\text{\AA})$	I
0	26.5	0	13.25	6.68	0.150	0	m
0	29.2	0	14.60	6.07	0.165	0	vvs
0	32.0	0	16.0	5.54	0.181	0	vs
0	36.8	0	18.4	4.82	0.207	0	vs
0	41.6	0	20.80	4.27	0.234		w
0	49.4	0	24.70	3.60	0.277	0	w
0	52.5	0	26.25	3.39	0.295		vvw
0	55.4	0	27.7	3.22	0.310	0	vw
1	25.55	21.425	16.54	5.36	0.143	0.119	m
1	29.85	22.275	18.47	4.80	0.167	0.124	vvw
1	35.25	22.00	20.61	4.31	0.197	0.122	w
1	44.55	22.325	24.72	3.60	0.249	0.124	vw
1	49.55	22.50	27.11	3.29	0.139	0.125	vvw
1	51.65	22.50	27.93	3.19	0.145	0.125	vvw
2	19.0	45.175	23.42	3.80	0.113	0.238	m
2	52.5	45.175	33.45	2.68	0.288	0.238	vw

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole, vvw = molto molto debole.

Il fatto che lo spettro di fibra riportato è relativo ad un campione di cisP2MPD14 con $r/m=50/50$, ovvero ad un campione che contiene una miscela di catene altamente isotattiche e sindiotattiche, fa supporre che in tale immagine siano presenti sia riflessi relativi alla fase isotattica che quelli relativi alla fase sindiotattica. Avendo a disposizione anche il icisP2MPD14, è stato tentato di ottenere una fibra del polimero isotattico in modo da individuare in maniera univoca i riflessi del solo polimero sindiotattico. Tale fibra è stata ottenuta per stiro di un campione estruso da siringa fino ad una deformazione del 400%. Nella figura 4.10 è riportata l'immagine di diffrazione della fibra del campione icisP2MPD14 (*a*) ed il relativo profilo equatoriale (*b*), ottenuta stirando un campione estruso da siringa fino ad una deformazione del 400%. L'immagine di diffrazione dell'icisP2MPD14 mostra dei cristalli non molto orientati ed un esiguo numero di riflessi sia sull'equatore che sugli strati. Nella tabella 4.3 sono riportati i riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di figura 4.10 *a*.

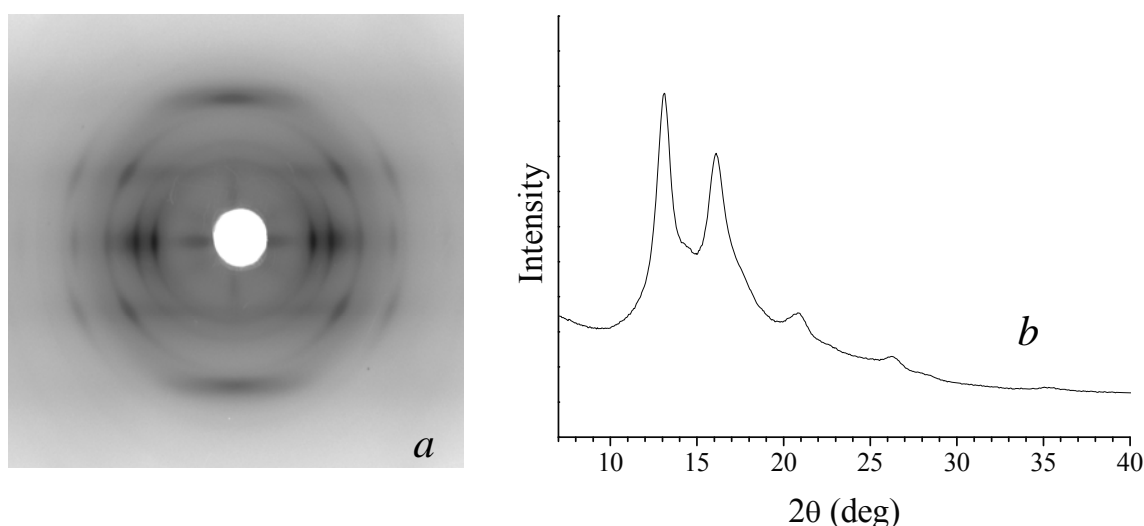


Figura 4.10. Immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra di icisP2MPD14 ottenuta per stiro fino ad una deformazione del 400% di un campione estruso da siringa (*a*) e relativo profilo equatoriale (*b*).

Tabella 4.3. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d), coordinate cilindriche reciproche (ξ , ζ) ed intensità (I) dei riflessi osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 4.10 *a*.

spettro di fibra di figura 4.10 <i>a</i>							
ℓ	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	d (Å)	ξ (1/Å)	ζ (1/Å)	I
0	26.3	0	13.15	6.73	0.149	0	vs
0	32.2	0	16.1	5.50	0.182	0	s
0	41.5	0	20.75	4.28	0.234	0	w
0	52.4	0	26.20	3.40	0.294	0	vvw
1	35.07	22.74	20.78	4.27	0.196	0.126	m
1	51.40	22.74	27.89	3.20	0.286	0.126	vvw

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole, vvw = molto molto debole.

Confrontando le tabelle 4.2 e 4.3 si nota che sull'equatore dell'immagine di diffrazione del campione con r/m=50/50 ci sono diversi riflessi che possono essere attribuiti al polimero isotattico e sono il riflesso a $2\theta=13.15$, $2\theta=16.10$, $2\theta=20.75$ e $2\theta=26.20$. Per quanto riguarda gli strati, entrambi i riflessi di primo strato osservati nel campione isotattico ($2\theta=20.75$ e $2\theta=27.90$) sembrano essere presenti nell'immagine di diffrazione del campione r/m=50/50. Quanto detto si può meglio visualizzare dalla figura 4.11 nella quale viene riportato un confronto fra i profili equatoriali (A) ed i profili di primo strato (B) del polimero isotattico (*a*) e del polimero con r/m=50/50 (*b*).

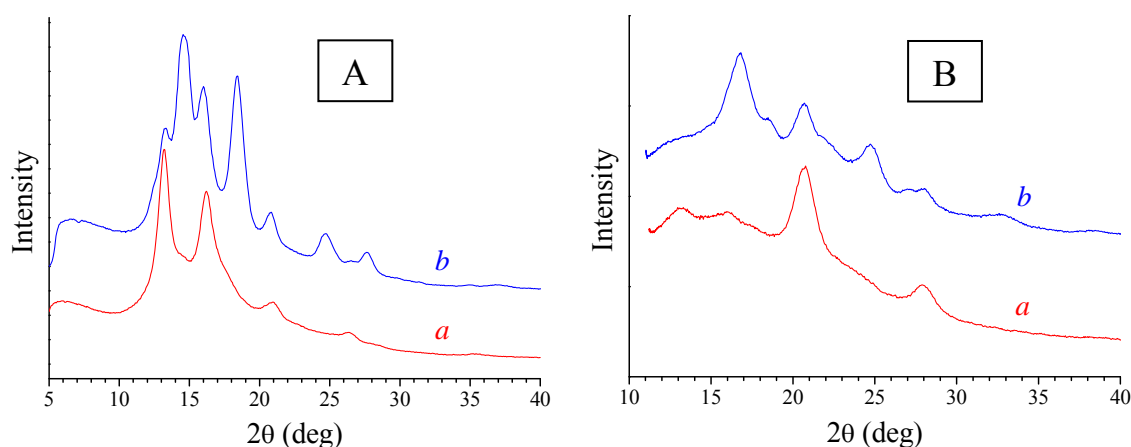


Figura 4.11. Confronto tra i profili equatoriali (A) e di primo strato (B) delle immagini di diffrazione di fibra del icisP2MPD14 (*a*) e del cisP2MPD14 con r/m=50/50 (*b*), riportate nelle figure 4.9*b* e 4.10*b*, rispettivamente.

Da quanto appena detto, sembrerebbe che i riflessi relativi ai cristalli del solo componente sindiotattico del campione $r/m=50/50$ siano stati individuati. In realtà, guardando con attenzione l'immagine di diffrazione del campione con $r/m=50/50$ (figura 4.9 *a*) e la tabella 4.2, si nota che i riflessi sul primo strato hanno valori di 2θ sensibilmente diversi tra loro. Questo, tradotto in termini di periodicità di catena, significa presenza di cristalli con assi c diversi. Nella tabella 4.4 sono riportati i riflessi di strato letti dall'immagine di diffrazione del campione cisP2MPD14 ($r/m=50/50$) di figura 4.9 in confronto con quelli letti dall'immagine di diffrazione del campione icisP2MPD14 di figura 4.10 ed i valori degli assi c corrispondenti a ciascun riflesso.

Analizzando la tabella si osserva che i riflessi a $2\theta=20.78^\circ$ e 27.89° sul primo strato dell'immagine della figura 4.10 *a* relativa al campione isotattico, corrispondono ad un asse c pari a 7.92 \AA , che è lo stesso valore della forma β del icisP2MPD14 riportato in letteratura.¹² Per quanto riguarda i riflessi relativi al campione con $r/m=50/50$, si può osservare per il riflesso sul primo strato a $2\theta=16.54^\circ$ ed il riflesso sul secondo strato a $2\theta=23.42^\circ$ corrispondono ad una periodicità di 8.4 \AA , che è un valore molto vicino a 8.5 \AA , valore caratteristico di un polidieno sindiotattico di tipo *cis*-1,4. Tutti gli altri riflessi corrispondono ad una periodicità caratteristica di un polidieno isotattico di tipo *cis*-1,4, anche se tali periodicità risultano leggermente diverse da quelle del nostro campione di icisP2MPD14. Inoltre, come già accennato, i riflessi sul primo strato, eccetto quello a $2\theta=16.54^\circ$ relativo al campione sindiotattico, presentano valori di 2θ diversi fra loro, la qual cosa indica la presenza di diversi cristalli di tipo isotattico. In effetti, il polimero isotattico lo si ottiene come residuo dell'estrazione con benzene e dietiletere del polimero con $r/m=50/50$, che è il prodotto di reazione, la cui fase isotattica contiene sia cristalli in forma α che forma β .¹² Ciò fa supporre che nell'immagine di diffrazione dei raggi X relativa alla fibra del campione con $r/m=50/50$ di figura 4.9 *a* siano presenti riflessi relativi sia a cristalli di forma α che di forma β .

In definitiva non possiamo dire di essere riusciti ad estrapolare un'immagine di diffrazione di raggi X di un campione sindiotattico di cisP2MPD14, ma siamo riusciti ad individuare dei riflessi di strato della struttura sindiotattica che ci hanno permesso di calcolare l'asse c . Essi sono riflesso sul primo strato a $2\theta=16.54$ e quelli sul secondo strato a $2\theta=23.42^\circ$ e $2\theta=33.45^\circ$.

Tabella 4.3. Confronto fra le coordinate x e y e angoli di diffrazione (2θ) dei riflessi di strato delle immagini di diffrazione dei raggi X delle figura 4.9a e di figura 4.10a. Sono confrontati anche i valori degli assi c calcolati per ciascun riflesso di strato.

ℓ	spettro di fibra di figura 4.9 a cisP2MPD14 (r/m=50/50)				spettro di fibra di figura 4.10 a icisP2MPD14			
	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	c (Å)	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	c (Å)
1	25.55	21.425	16.54	8.40				
1	29.85	22.275	18.47	8.08				
1	35.25	22.00	20.61	8.18	35.07	22.74	20.78	7.92
1	44.55	22.325	24.72	8.06				
1	49.55	22.50	27.11	8.00				
1	51.65	22.50	27.93	8.00	51.40	22.74	27.89	7.92
2	19.0	45.175	23.42	8.41				
2	52.5	45.175	33.45	8.41				

Sulla base dei riflessi equatoriali più probabili è stato possibile proporre varie ipotesi di celle elementari monocline e ortorombiche come punto di partenza per lo studio della struttura cristallina mediante la meccanica molecolare. La cella ortorombica che sembra indicizzare meglio tutti i riflessi osservati ha dimensioni $a = 10.20 \text{ Å}$, $b = 6.3 \text{ Å}$, $c = 8.4 \text{ Å}$, mentre quella monoclinica $a = 6.0 \text{ Å}$, $b = 12.1 \text{ Å}$, $c = 8.4 \text{ Å}$ e $\gamma = 118^\circ$.

I dati di diffrazione dei raggi X sono stati usati in seguito per il confronto con i profili e gli spettri calcolati per vari modelli teorici della struttura cristallina.

4.2.3 Struttura cristallina del scisP2MPD14

La struttura cristallina del scisP2MPD14 è stata studiata mediante l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento, utilizzando solamente Compass¹⁷ come campo di forza. Gli spettri di diffrazione dei raggi X dei modelli calcolati sono stati confrontati con quelli sperimentali.

Analisi conformazionale

La catena del scisP2MPD14 è costituita da doppi legami in conformazione *cis* seguiti da tre legami semplici. Inoltre essa possiede un atomo di carbonio chirale a cui è legato un gruppo metilico e la configurazione di tale atomo di carbonio è alternata nelle unità

monomeriche costituenti la catena (sindiotattico). L'analisi conformazionale del scisP2MPD14 è stata effettuata utilizzando una molecola modello che contiene tutte le interazioni significative di una catena infinita di scisP2MPD14. La molecola modello utilizzata per l'analisi conformazionale è la 2,4(R),6-trimetil-2,6(E)-octadiene la cui formula è riportata in figura 4.12. Nell'immagine sono evidenziati in giallo i doppi legami in conformazione *cis*, in rosso il gruppo laterale che è legato ad un atomo di carbonio chirale in conformazione R e gli angoli di torsione di tutti i legami semplici. I gruppi metilici cerchiati in rosso rappresentano quello che è il backbone della catena polimerica. In effetti, i gruppi laterali di due unità monomeriche successive sono posizionati così lontani tra loro che le interazioni tra i loro atomi possono essere considerate trascurabili.

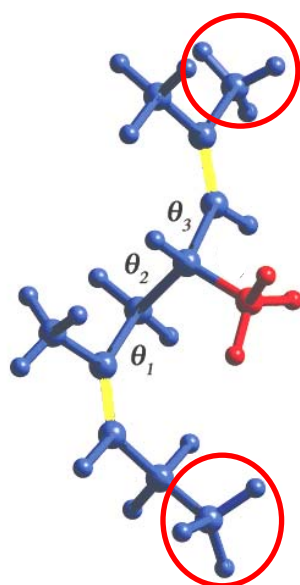


Figura 4.12. Molecola di 2,4(R),6-trimetil-2,6(E)-octadiene scelta come modello per il calcolo delle mappe energetiche conformazionali. In giallo sono riportati i doppi legami, in rosso il gruppo metilico laterale sul carbonio chirale, il quale è in configurazione R. I due metili cerchiati in rosso rappresentano il backbone della catena.

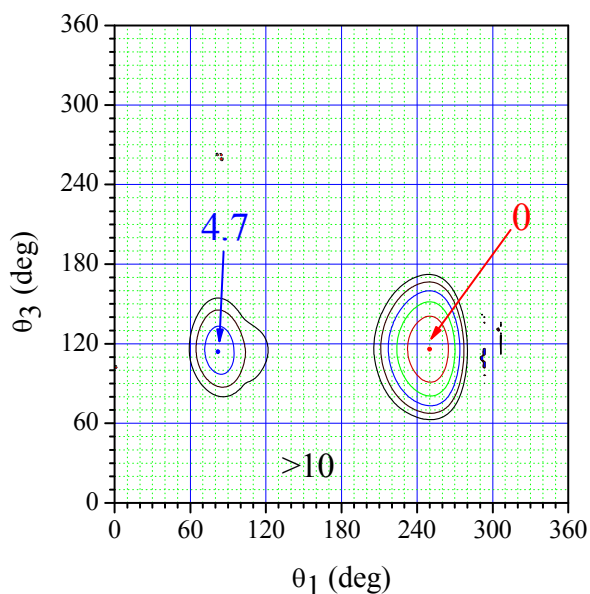


Figura 4.13. Mappa dell'energia conformazionale della molecola modello, come funzione di θ_1 e θ_3 . Le curve sono riportate ad intervalli di $2\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ rispetto al minimo assoluto della mappa assunto come zero.

In figura 4.13 è riportata la mappa di energia conformazionale della molecola modello come funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_3 , variando gli angoli in steps di 2° e minimizzando ciascun conformero ottenuto per ciascuna coppia di angoli. Durante le minimizzazioni il valore di θ_2 è stato mantenuto prossimo a 180° per garantire l'estensione della catena. La mappa energetica mostra due minimi, il più basso dei quali corrispondente alla sequenza torsionale $A^- T A^+$ attorno ai legami semplici. Come visto in figura 4.1, e come riportato in letteratura,² la catena di un polidieno sindiotattico di tipo 1,4-*cis* nello stato cristallino assume una simmetria *tc*.

Successivamente sono state effettuate minimizzazioni dell'energia della catena isolata sotto il vincolo della simmetria *tc* e dell'asse *c* sperimentale (8.4 \AA) con lo scopo di trovare i migliori parametri conformazionali. In figura 4.14 A è riportata una porzione di catena di scisP2MPD14, mentre in figura 4.14 B una sua rappresentazione schematica con i principali parametri interni della catena. I parametri interni della catena isolata minimizzata sono riportati nella tabella 4.5 assieme a quelli del conformero di minima energia del composto modello.

Tabella 4.5. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale ottenuta dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del scisP2MPD14 avente simmetria *tc* in confronto con quelli del conformero di minima energia della molecola modello.

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	θ_1	θ_2	θ_3
Catena isolata	124.8°	129.6°	108.7°	112.9°	-117.2°	177.4°	114.4°
Molecola modello	125.0°	128.9°	108.6°	112.7°	-110.0°	176.7°	116.0°

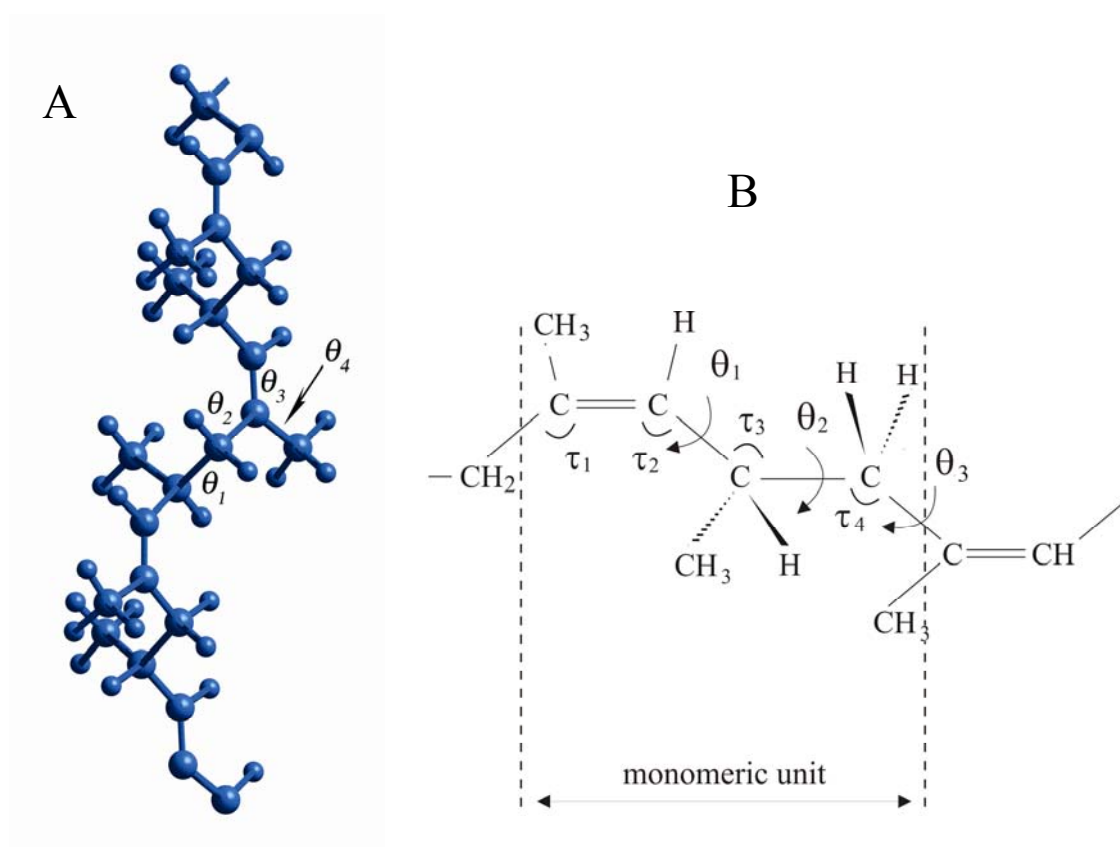


Figura 4.14. Porzione di catena di scisP2MPD14 (A) e una sua rappresentazione schematica con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria *tc* (B).

Dalla tabella si può osservare che i valori dei parametri interni della catena isolata sono molto simili a quelli della molecola modello; la qual cosa conferma che le

interazioni significative nella catena polimerica non sono dovute ai gruppi laterali, ma agli atomi interni della unità monometrica. Inoltre si può osservare che i valori degli angoli di valenza sugli atomi di carbonio C_{sp}^2 sono significativamente più alti del valore teorico di 120° . Molto probabilmente ciò è dovuto alle interazioni repulsive tra gli atomi di carbonio C_{sp}^3 legati a loro.

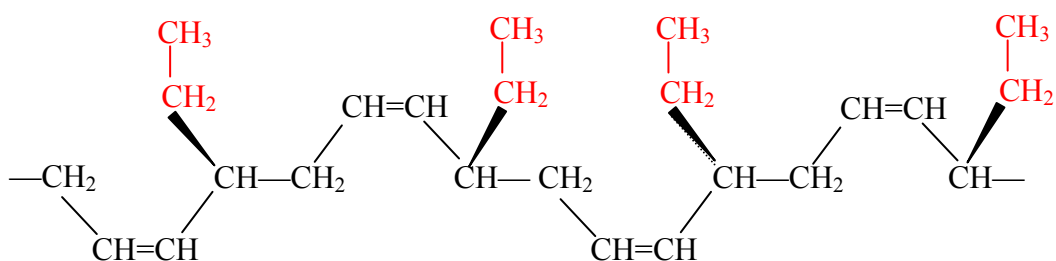
Analisi di impacchettamento

Come sappiamo il principio della minima energia conformazionale ci dice che una catena polimerica nel cristallo assume una conformazione molto vicina a quella che la stessa assumerebbe se fosse isolata. Inoltre, gli elementi di simmetria della catena isolata vengono mantenuti anche nel cristallo. Le immagini di diffrazioni di raggi X di fibre ci hanno permesso di ipotizzare diverse celle ortorombiche e monocline. In base a queste assunzioni e considerando che, in accordo alla densità sperimentale ($0.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), la cella unitaria deve contenere due catene, sono state analizzati tutti i gruppi spaziali che soddisfano tali condizioni. Ovvero, sono stati considerati tutti i gruppi spaziali monoclini e ortorombici che contenessero il solo piano glide c .¹⁸ Essi sono il $P2_1$, $P2_1/c$, $P2/c$, Pc , Cc , $P2_1cn$, $Pbca$, $Pbcn$, $Pc1$, $Pca2_1$, $Pmc2_1$ e $Pnc2_1$. Come strutture di partenza per le nostre minimizzazioni energetiche sono state considerate le celle indicizzate dalle immagini di diffrazione dei raggi X di fibre escludendo quei riflessi ritenuti della fase isotattica in cui erano impacchettate due catene polimeriche con i parametri conformazionali corrispondenti a quelli della catena isolata (simmetria tc). Sono state effettuate minimizzazioni dell'energia interna del cristallo di scisP2MPD14 in ciascun gruppo spaziale considerato in funzione dei parametri conformazionali delle catene e delle loro posizioni relative sotto il vincolo dell'asse c sperimentale.

Purtroppo ad oggi non si è riusciti ad ottenere un buon accordo tra gli spettri di polveri calcolati e quelli sperimentali, molto probabilmente la non disponibilità di dati inequivocabili per il scisP2MPD14 non ha permesso la risoluzione della sua struttura cristallina. Si spera nell'avvento di nuovi sistemi catalitici capaci di sintetizzare polimeri del cisP2MPD14 altamente sindiotattici, e permetterne così la determinazione della sua struttura cristallina.

4.3 Il *cis*-1,4-poli(1,3-esadiene) isotattico [icisPED14]

Il campione di *cis*-1,4-poli(1,3-esadiene) isotattico [icisPED14] da noi studiato è stato sintetizzato in eptano a -30°C con un sistema ternario a base di neodimio, ed in particolare il $\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(\text{iBu})_3$. Partendo da una miscela di isomeri *E* e *Z* del 1,3-esadiene questo sistema catalitico consente una polimerizzazione di tipo *cis*-1,4 (~97%) ed il polimero derivante è altamente isotattico.¹⁹ Nello schema 11 è riportata una porzione di catena del icisPED14 comprendente quattro unità monomeriche. Questo polimero differisce dal *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene) per la sostituzione un atomo di idrogeno con un gruppo etilico (in rosso).



schema 11

4.3.1 Caratterizzazione del campione polimerico

L'analisi ^{13}C NMR del campione studiato effettuata dal gruppo di ricerca del Dott. Ricci, ha mostrato una microstruttura del polimero essenzialmente di tipo *cis*-1,4 isotattico (~97%), così come indicato dall'analisi NMR in figura 4.15. In letteratura è riportata una dettagliata caratterizzazione NMR in soluzione (^1H e ^{13}C) ed IR.¹⁹ Inoltre il icisPED14 presentava elevati pesi molecolari ($2.7 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ed una densità calcolata per flottazione di $0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Il polimero è stato inoltre caratterizzato tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC.

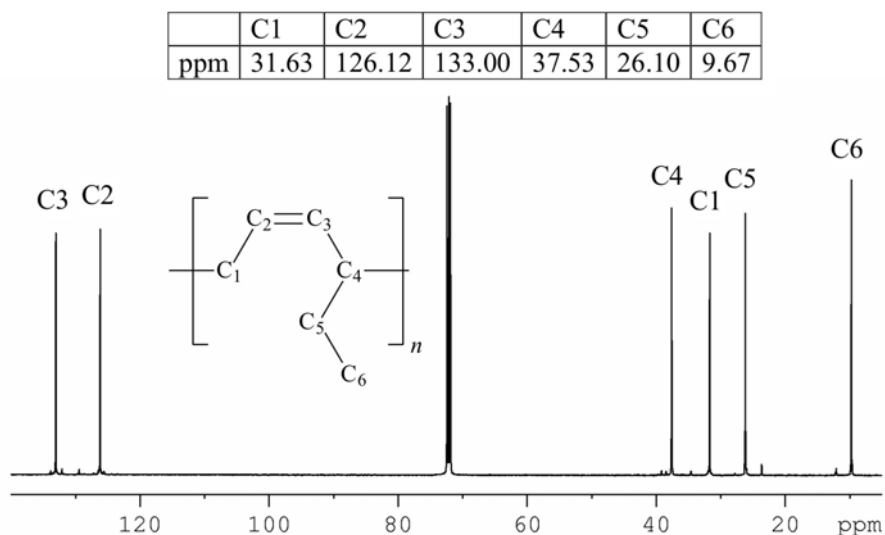


Figura 4.15. Spettro NMR al ^{13}C dell'icisPED14 in tetracloroetano deuterato ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) come solvente ed esametildisilossano (HMDS) come standard interno.

Diffrazione dei raggi X

In figura 4.16 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di polvere con i relativi gradi di cristallinità del campione tal quale (a), di un campione cristallizzato dal fuso non-isotermicamente all'aria (b) e del campione cristallizzato isotermicamente a 70°C per 6 ore. Il profilo del campione amorfo è stato ottenuto raccogliendo il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione fuso a 120°C e poi estrapolato a temperatura ambiente. I gradi di cristallinità sono pressoché costanti per i tre campioni. Dalle immagini di diffrazione si può osservare che il rapporto dell'intensità dei riflessi nel profilo del campione tal quale (figura 4.16 a) è sensibilmente diverso rispetto a quello dei riflessi sia del campione raffreddato all'aria che del campione cristallizzato isotermicamente (figure 4.16 b e c rispettivamente). In ogni caso, il campione cristallizzato isotermicamente mostra una migliore risoluzione dei riflessi rispetto al campione raffreddato all'aria, in particolare evidenza delle ampiezze a mezza altezza inferiori, indice di cristalli più grandi (legge di Scherrer). Molto probabilmente una cristallizzazione più veloce, oltre che sulla crescita dei cristalli incide anche sul disordine strutturale. In realtà, è stata effettuata anche una cristallizzazione non-isotermica per raffreddamento del campione fuso ad una velocità controllata di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Il profilo di diffrazione di tale campione risulta coincidente con quello ottenuto per raffreddamento all'aria (figura 4.17).

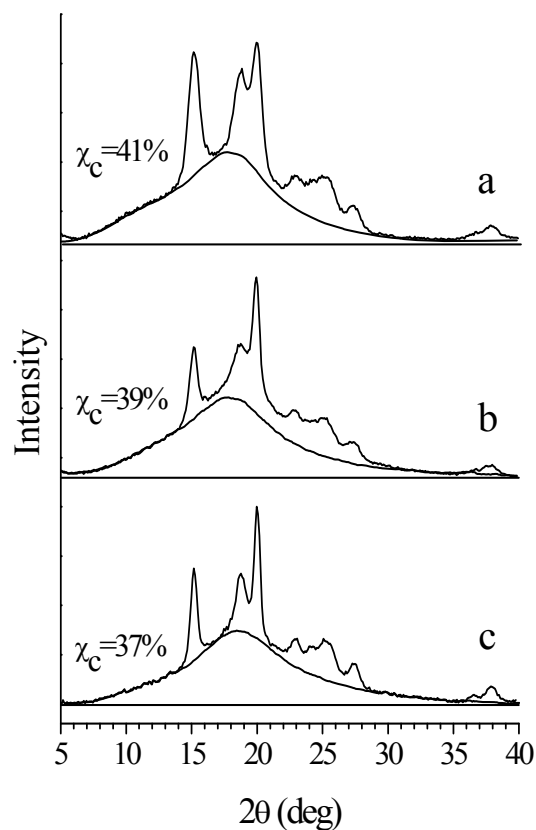


Figura 4.16. Profili di diffrazione dei raggi X di polvere e gradi di cristallinità (χ_c) del campione di icisPED14 tal quale (a), cristallizzato dal fuso all'aria non-isotermicamente (b) e cristallizzato isotermicamente a 70°C per 6 ore. La cristallizzazione isoterma è stata condotta nella camera a temperature del diffrattometro per polveri. È riportato il profilo della fase amorfa.

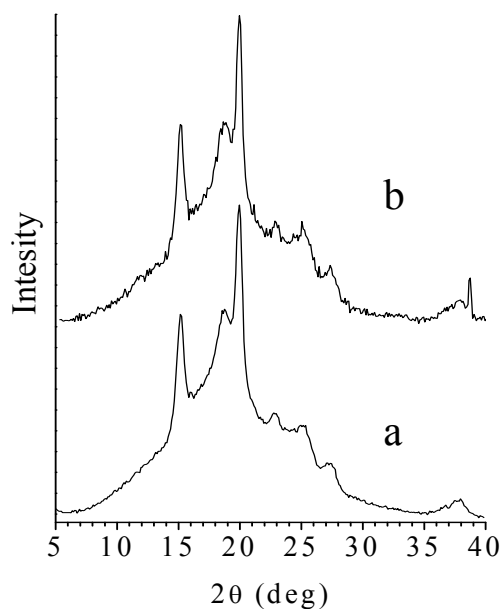


Figura 4.17. Profili di diffrazione dei raggi X di polveri del campione di icisPED14 cristallizzato dal fuso all'aria non-isotermicamente (a) e del campione cristallizzato non-isotermicamente a velocità controllata di 10°C/min (b).

Sono state effettuate cinetiche di cristallizzazione del icisPED14 registrando profili di diffrazione dei raggi X su un campione pressofuso e raffreddato all'aria ad intervalli di tempi regolari fino a completa cristallizzazione a temperatura ambiente (figura 4.18). In realtà, quello che nella figura 4.18 viene definito tempo zero, corrisponde al tempo necessario per preparare il campione per la misura, ovvero circa dieci minuti. Dai profili riportati in figura 4.18 si osserva una completa cristallizzazione del icisPED14 dopo un giorno. In particolare il profilo al tempo zero era quasi coincidente a quello registrato dopo un giorno, il quale mostra picchi più intensi e meglio risolti. I profili registrati nei giorni successivi al primo sono praticamente coincidenti, ma anche per tempi lunghi non si osserva un aumento delle intensità dei riflessi paragonabili al campione tal quale.

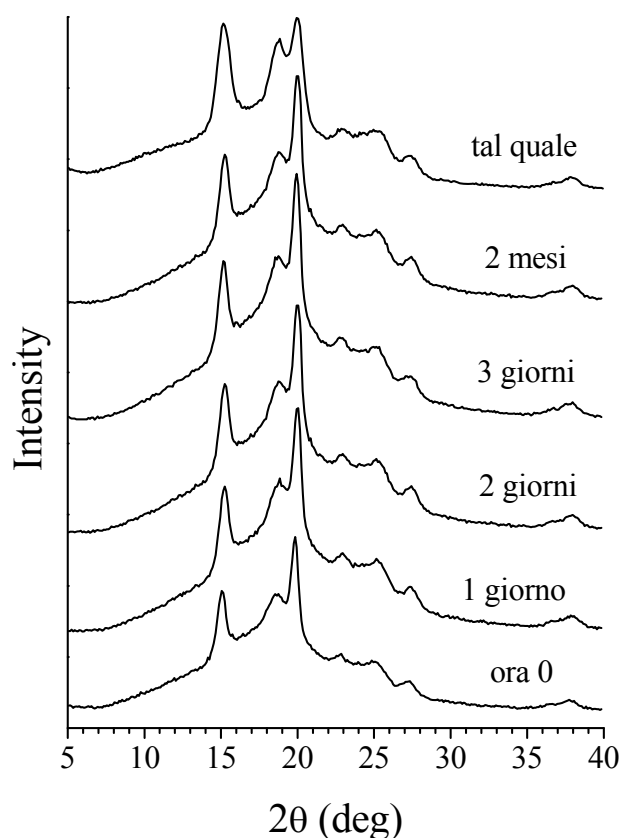


Figura 4.18. Profili di diffrazione dei raggi X del campione icisPED14 tal quale e di un campione di icisPED14 pressofuso e raffreddato all'aria, registrati a temperatura ambiente in tempi successivi.

Analisi DSC

Nella figura 4.19 sono riportati i diagrammi DSC dell'icisPED14. In particolare è riportato il termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale fino ad una temperatura sufficientemente superiore a quella di fusione (*a*), quello relativo al

raffreddamento del campione fuso (*b*) e quello del riscaldamento del campione raffreddato dal fuso (*c*). L'analisi DSC mostra un'endoterma di fusione relativa al campione tal quale a 90.7°C, mentre la cristallizzazione non si osserva nel raffreddamento dal fuso, ma nel riscaldamento del campione raffreddato dal fuso a 8°C; all'esoterma segue la fusione della fase appena cristallizzata ad una temperatura leggermente più bassa di quella relativa al campione tal quale (figura 4.19 *c*).

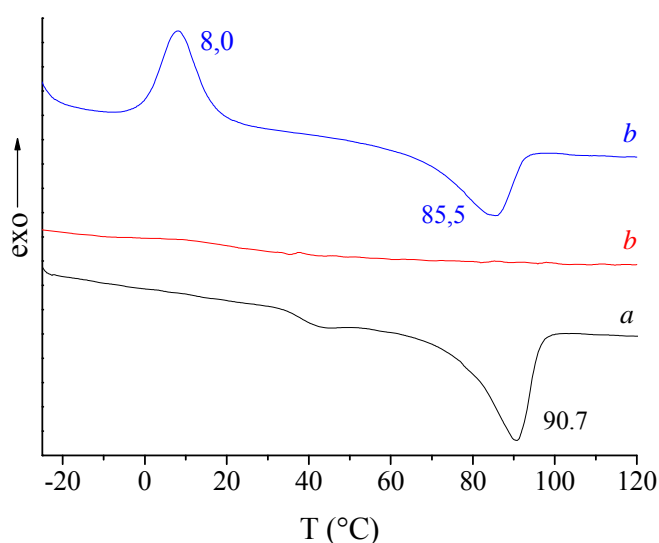


Figura 4.19. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto dei campioni tal quale di icisPED14: *a*) curva di riscaldamento del campione tal quale; *b*) curva di raffreddamento del campione fuso; *c*) curva di riscaldamento del campione raffreddato dal fuso.

Incrociando i risultati dell'analisi termica con le informazioni ottenute dalla cinetica di cristallizzazione con i raggi X si deduce che il icisPED14 comincia a cristallizzare dal fuso dopo qualche minuto ed è completa dopo un giorno.

Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

Campioni di icisPED14 in morfologia fibrosa sono stati ottenuti per stiro del 400% di un campione pressofuso e successiva ricottura a 60°C per 1h.

L'immagine di diffrazione dei raggi X di tale fibra e il suo profilo equatoriale sono riportati in figura 4.20 *a* e 4.20 *b* rispettivamente. Dalla figura 4.20 *b* si può osservare che il rapporto dell'intensità dei riflessi a $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 19.8^\circ$ è molto simile a quello

relativo al rapporto degli stessi riflessi nello spettro di polvere del campione cristallizzato non isotermicamente (figura 4.16 b). La qual cosa era prevedibile, considerando che il campione in morfologia fibrosa si è ottenuto per stiro di un campione pressofuso. La fibra appare discretamente orientata ed il suo spettro mostra diversi riflessi equatoriali e riflessi di strato. In ogni modo, l'analisi dell'immagine di diffrazione ha permesso di valutare l'asse c della cella elementare della struttura cristallina dell'icisPED14, che è di $8.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$, valore molto simile ad altri polidieni *cis*-1,4 isotattici. Tutti i riflessi osservati nello spettro di figura 4.20 sono riportati nella tabella 4.6.

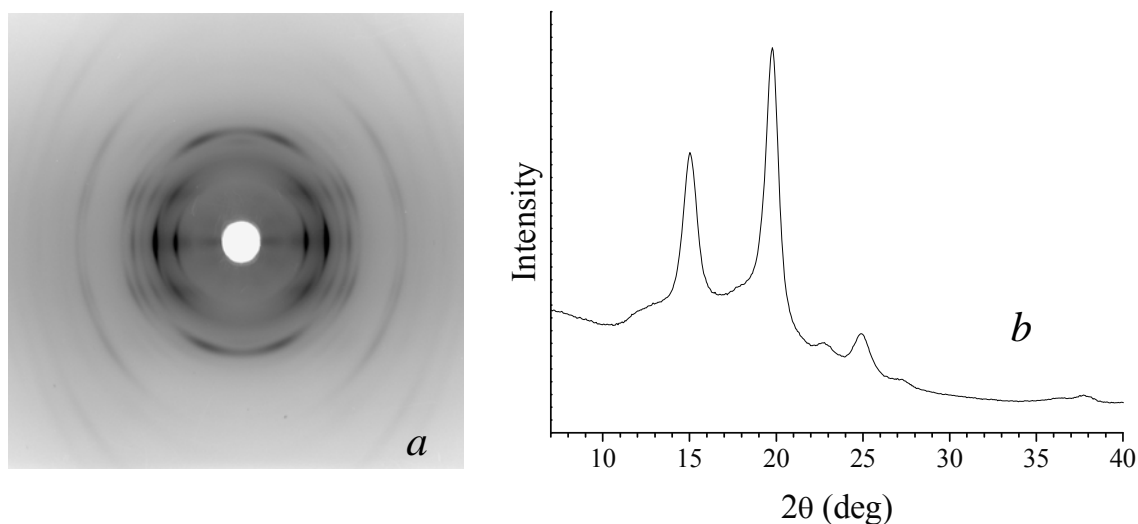


Figura 4.20. Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione di icisPED14 ottenuto per stiro al 400% di un campione pressofuso e successiva ricottura a 60°C per 1 h (a) e relativo profilo equatoriale (b).

Tabella 4.6. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d), coordinate cilindriche reciproche (ξ , ζ) ed intensità (I) dei riflessi osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 4.20a.

spettro di fibra di figura 4.20 a							
ℓ	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	d (Å)	ξ (1/Å)	ζ (1/Å)	I
0	30.0	0	15.0	5.91	0.169	0	vs
0	39.6	0	19.8	4.48	0.223	0	vvs
0	44.0	0	22.0	4.04	0.247	0	w
0	49.8	0	24.9	3.58	0.300	0	m
0	75.6	0	37.8	2.38	0.420	0	vvw
1	29.4	22.21	18.2	4.87	0.165	0.123	s
1	38.7	22.08	22.1	4.02	0.216	0.123	m
1	45.3	22.12	25.0	3.56	0.253	0.123	m
1	49.3	22.05	26.8	3.32	0.275	0.123	m
1	69.7	22.20	36.3	2.47	0.385	0.123	w
1	72.0	22.09	37.4	2.40	0.397	0.123	mw
2	18.3	47.00	24.0	3.71	0.111	0.246	s
2	40.7	46.90	29.8	3.0	0.226	0.246	vw
2	62.5	46.90	37.7	2.39	0.400	0.246	m

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole, vw = molto mw molto debole.

Dai dati di tabella 4.6 è stato possibile proporre varie ipotesi di celle elementari monocline e ortorombiche come punto di partenza per lo studio della struttura cristallina mediante la meccanica molecolare. La cella ortorombica che sembra indicizzare meglio tutti i riflessi osservati ha dimensioni $a = 9.0$ Å, $b = 7.8$ Å, $c = 8.1$ Å, mentre quella monoclinica $a = 10.85$ Å, $b = 6.6$ Å, $c = 8.1$ Å e $\gamma = 97^\circ$.

I dati di diffrazione dei raggi X sono stati usati in seguito per il confronto con i profili e gli spettri calcolati per vari modelli teorici della struttura cristallina.

4.3.2 Struttura cristallina del icisPED14

La struttura cristallina del icisPED14 è stata studiata mediante l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento, utilizzando solamente Compass¹⁷ come campo

di forza. Gli spettri di diffrazione dei raggi X dei modelli calcolati sono stati confrontati con quelli sperimentali relativi al campione tal quale, quello cristallizzato dal fuso all'aria, quello cristallizzato isotermicamente dal fuso e quello in morfologia fibrosa. I modelli più promettenti sono stati successivamente raffinati per ottenere il migliore accordo con i dati sperimentali.

Analisi conformazionale

La catena del icisPED14 è costituita da doppi legami in conformazione *cis* seguiti da tre legami semplici. Inoltre essa possiede un atomo di carbonio chirale a cui è legato un gruppo etilico e la configurazione di tale atomo di carbonio è la stessa per tutte le unità monomeriche costituenti la catena (isotattico). L'analisi conformazionale del icisPED14 è stata effettuata utilizzando una molecola modello che contiene tutte le interazioni significative di una catena infinita di icisPED14. La molecola modello utilizzata per l'analisi conformazionale è la 4-etil,(*ZZ*)-2,6-octadiene la cui formula è riportata in figura 4.21. Nell'immagine sono evidenziati in giallo i doppi legami in conformazione *cis*, in rosso il gruppo laterale che è legato ad un atomo di carbonio chirale in conformazione *S* e gli angoli di torsione di tutti i legami semplici. I gruppi metilici cerchiati in rosso rappresentano quello che è il backbone della catena polimerica. In effetti, i gruppi laterali di due unità monomeriche successive sono posizionati così lontani tra loro che le interazioni tra i loro atomi possono essere considerate trascurabili.

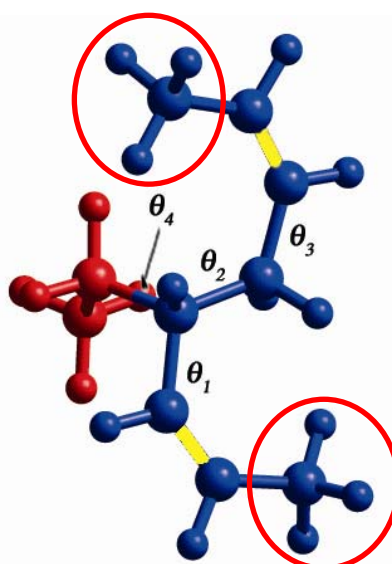


Figura 4.21. Molecola di 4-etil,(*ZZ*)-2,6-octadiene scelta come modello per il calcolo delle mappe energetiche conformazionali. In giallo sono riportati i doppi legami, in rosso il gruppo etilico laterale sul carbonio chirale, il quale è in configurazione *S*. I due metili cerchiati in rosso rappresentano il backbone della catena.

In figura 4.22 è riportata la mappa di energia conformazionale della molecola modello come funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_3 , variando gli angoli in steps di 2° e minimizzando ciascun conformero ottenuto per ciascuna coppia di angoli. Durante le minimizzazioni il valore di θ_2 è stato mantenuto prossimo a 180° per garantire l'estensione della catena, mentre il valore di θ_4 a -60° per motivi sterici.

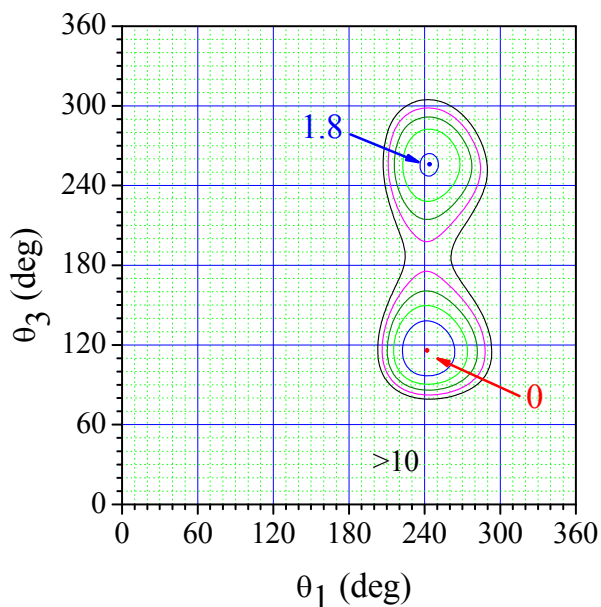


Figura 4.22. Mappa dell'energia conformazionale della molecola modello, come funzione di θ_1 e θ_3 . Le curve sono riportate ad intervalli di $2\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ rispetto al minimo assoluto della mappa assunto come zero.

La mappa energetica mostra due minimi, il più basso dei quali corrispondente alla sequenza torsionale $A^- T A^+$ attorno ai legami semplici. Come visto in figura 4.1, e come riportato in letteratura,² la catena di un polidienne isotattico di tipo 1,4-*cis* nello stato cristallino assume una simmetria $s(\mathbf{M}/\mathbf{N})$. Considerando i valori dei parametri conformazionali della catena nel minimo energetico ed il valore dell'asse c sperimentale, il rapporto \mathbf{M}/\mathbf{N} è uguale a $2/1$, quindi la simmetria della catena è di tipo $s(2/1)$. In realtà, sono state calcolate mappe energetiche anche per molecole modello con θ_4 bloccato a 60° e a 180° . Queste evidenziavano il minimo assoluto nella stessa posizione, ma a valori energetici ben più alti di quello ottenuto per la molecola con l'angolo di torsione θ_4 pari a -60° .

Successivamente sono state effettuate minimizzazioni dell'energia della catena isolata sotto il vincolo della simmetria $s(2/1)$ e dell'asse c sperimentale con lo scopo di trovare i migliori parametri conformazionali. In figura 4.23 A è riportata una porzione di catena di icisPED14, mentre in figura 4.10 B una sua rappresentazione schematica con i principali parametri interni della catena. I parametri interni della catena isolata minimizzata sono riportati nella tabella 4.7 assieme a quelli del conformero di minima energia del composto modello.

Tabella 4.7. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale ottenuta dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del icisPED14 avente simmetria $s(2/1)$ in confronto con quelli del conformero di minima energia della molecola modello.

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Catena isolata	127.6°	128.1°	108.6°	111.0°	-112.3°	174.9°	118.4°	-63.1°
Molecola modello	127.4°	128.3°	108.3°	111.3°	-118.0°	173.1°	116.0°	-63.9°

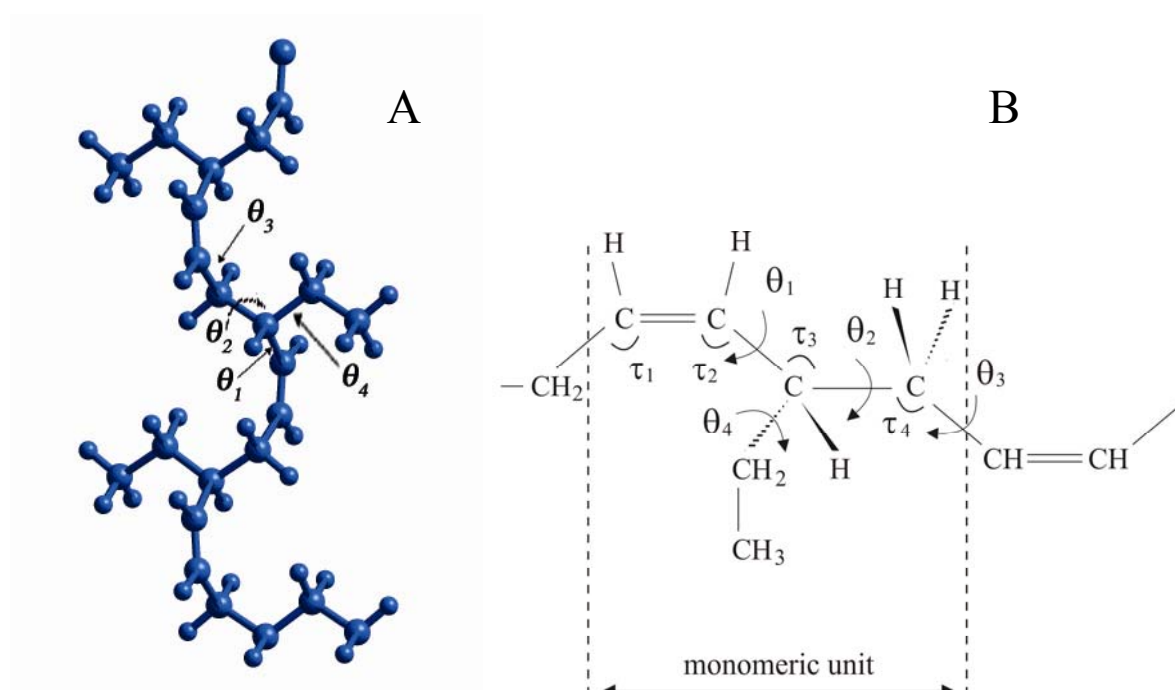


Figura 4.23. Porzione di catena di icisPED14 (A) e una sua rappresentazione schematica con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria $s(2/1)$ (B).

Dalla tabella si può osservare che i valori dei parametri interni della catena isolata sono molto simili a quelli della molecola modello; la qual cosa conferma che le interazioni significative nella catena polimerica non sono dovute ai gruppi laterali, ma agli atomi interni della unità monometrica. Inoltre si può osservare che i valori degli angoli di valenza sugli atomi di carbonio C_{sp}^2 sono significativamente più alti del valore teorico di 120° . Molto probabilmente ciò è dovuto alle interazioni repulsive tra gli atomi di carbonio C_{sp}^3 legati a loro.

Analisi di impacchettamento

Come sappiamo il principio della minima energia conformazionale ci dice che una catena polimerica nel cristallo assume una conformazione molto vicina a quella che la stessa assumerebbe se fosse isolata. Inoltre, gli elementi di simmetria della catena isolata vengono mantenuti anche nel cristallo. Le immagini di diffrazioni di raggi X di fibre ci hanno permesso di ipotizzare diverse celle ortorombiche e monocline. In base a queste assunzioni e considerando che, in accordo alla densità sperimentale ($0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), la cella unitaria deve contenere due catene, sono state analizzati tutti i gruppi spaziali che soddisfano tali condizioni. Ovvero, sono stati considerati tutti i gruppi spaziali monoclini e ortorombici che come elemento di simmetria contenessero il solo asse 2_1 .¹⁸ Essi sono il $P2_1$, $P2_122_1$, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $Pmn2_1$ e $Pna2_1$. Il gruppo spaziale $P2_1/c$ è stato escluso a causa delle estinzioni sistematiche, mentre altri gruppi spaziali sono stati esclusi o perché contenevano più di due catene per cella unitaria o perché avevano altri elementi di simmetria combinati all'asse 2_1 . Come strutture di partenza per le nostre minimizzazioni energetiche sono state considerate le celle indicizzate dalle immagini di diffrazione dei raggi X di fibre in cui erano impacchettate due catene elicoidali di tipo **s(2/1)** con parametri conformazionali corrispondenti a quelli della catena isolata. Sono state effettuate minimizzazioni dell'energia interna del cristallo di icisPED14 in ciascun gruppo spaziale considerato in funzione dei parametri conformazionali delle catene e delle loro posizioni relative sotto il vincolo dei parametri delle celle elementari e dell'asse c sperimentale. In tabella 4.8 sono riportati i valori dell'energia di impacchettamento dei modelli delle strutture cristalline ottenute dalle minimizzazioni energetiche in ciascun gruppo spaziale, mentre in figura 4.24 vengono riportati i corrispondenti profili di diffrazione dei raggi X di polveri calcolati in confronto con il profilo della fase cristallina del campione tal quale, ottenuto dalla sottrazione del contributo dell'amorfo.

Tabella 4.8. Valori dell'energia (kcal/mol di Unità di Cella) relativi alle minimizzazioni dell'energia interna di modelli di strutture cristalline di icisPED14 nei gruppi spaziali indicati.

	$P2_1$	$P2_122_1$	$P2_12_12_1$	$Pca2_1$	$Pmn2_1$	$Pna2_1$
Energia di impacchettamento	-269	-240	-306	-290	-129	-269

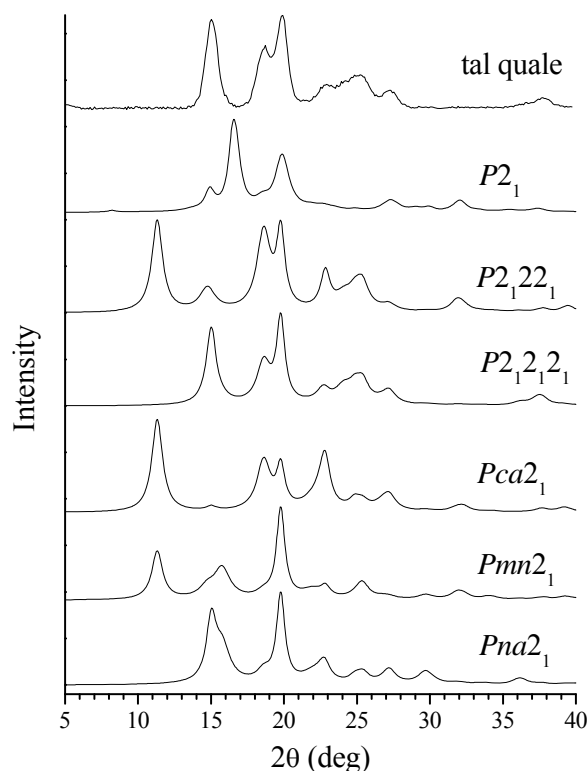


Figura 4.24. Confronto tra gli spettri di polvere calcolati per le strutture di minima energia ottenute nei gruppi spaziali indicati e lo spettro della fase cristallina del campione tal quale di icisPED14 ottenuta dalla sottrazione del contributo della fase amorfa.

Dalla tabella 4.8 si può osservare che con il gruppo spaziale $P2_12_12_1$ si ottiene la minore energia di impacchettamento. Ciò è confermato dal confronto fra i profili di diffrazione dei modelli calcolati e quello sperimentale (figura 4.24), nel quale si osserva che il migliore accordo, in termini di posizione e di intensità dei riflessi, lo si ritrova sempre nel gruppo spaziale $P2_12_12_1$.

Anche altri polimeri simili al icisPED14 per costituzione, configurazione e conformazione cristallizzano nel gruppo spaziale $P2_12_12_1$. Essi sono *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) isotattico [icisPPD14]²⁰⁻²³ e *cis*-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene) isotattico

[icisP2MPD14],^{13, 16} le cui strutture sono note. Nel capitolo 4.6 sarà riportato un confronto fra le strutture cristalline di questi polimeri.

Il modello con gruppo spaziale $P2_12_12_1$ è stato scelto come punto di partenza per il raffinamento della struttura cristallina del icisPED14.

La struttura è stata raffinata variando leggermente, per tentativi, i valori degli assi a e b della cella elementare, le posizioni relative delle catene (la simmetria consente la loro traslazione lungo l'asse c) e ottimizzando i corrispondenti modelli della struttura cristallina sotto il vincolo del gruppo spaziale $P2_12_12_1$, fino al migliore accordo con i dati sperimentali. Il confronto è stato effettuato comparando i profili di polveri di diffrazione dei raggi X calcolati con quelli osservati per il campione tal quale, il campione cristallizzato all'aria e il campione cristallizzato isotermicamente; sono state anche confrontate le immagini di diffrazione di fibre calcolate con quelle osservate. Per ciascun confronto dei profili di diffrazione di polveri è stato calcolato l'indice di disaccordo R , così come spiegato nel capitolo 2.

Il migliore accordo è stato trovato per il profilo calcolato corrispondente ad una struttura con cella elementare ortorombica di dimensioni $a = 8.98 \text{ \AA}$, $b = 7.82 \text{ \AA}$, $c = 8.10 \text{ \AA}$ (figura 4.25). La densità calcolata per questo modello $d_c = 0.96 \text{ g/cm}^3$ è in ottimo accordo con quella sperimentalmente di 0.88 g/cm^3 del campione semicristallino ($\chi_c \approx 40\%$). Nella tabella 4.9 sono riportati i parametri conformazionali delle catene nel cristallo assieme a quelli della catena isolata già riportati nella tabella 4.7. Le proiezioni della cella riportate in figura 4.25 mostrano un perfetto impacchettamento delle catene sia lungo l'asse c che lungo l'asse a . In figura 4.26 è riportato il confronto tra lo spettro di polveri del modello raffinato con quello del campione tal quale, quello del campione cristallizzato dal fuso all'aria e quello cristallizzato isotermicamente dal fuso; sono inoltre riportati indici di tutti i riflessi. Nella figura 4.27 vengono confrontati le immagini di diffrazione di fibre del modello raffinato (a) con quella sperimentale (b) ed i relativi profili equatoriali (a' e b').

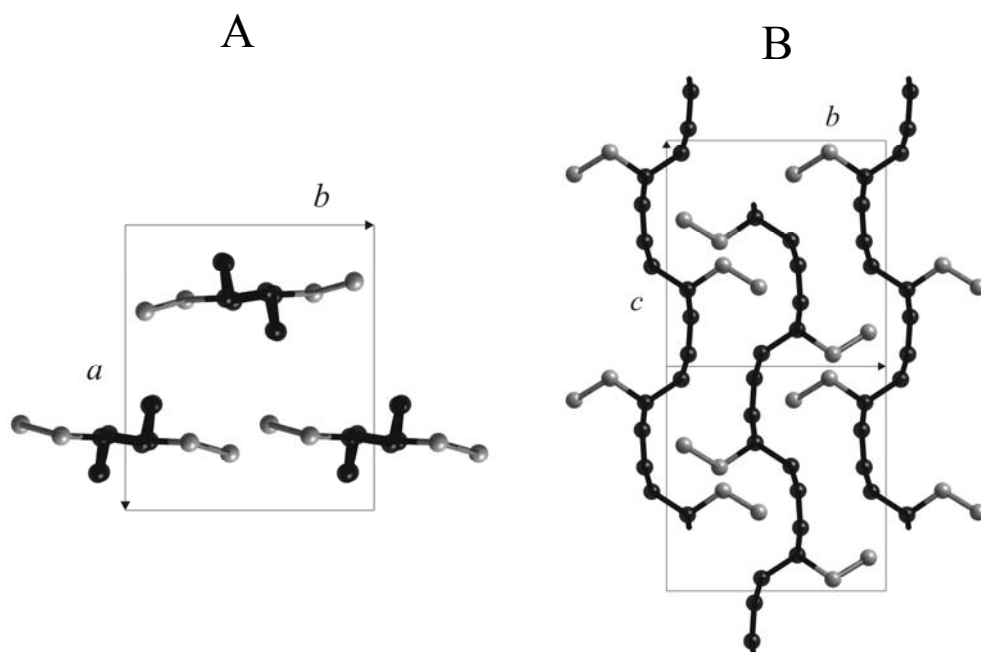


Figura 4.25. Proiezione di due celle elementari della struttura cristallina raffinata del icisPED14 ($a = 8.98 \text{ \AA}$, $b = 7.82 \text{ \AA}$, $c = 8.10 \text{ \AA}$) lungo l'asse c (A) e lungo l'asse a (B).

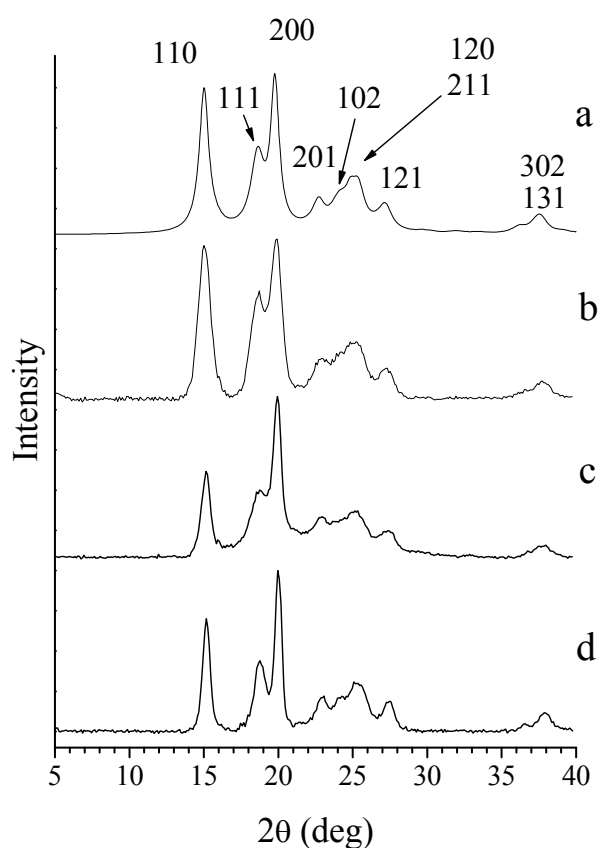


Figura 4.26. Spettro di polveri calcolato per il modello raffinato della struttura cristallina di icisPED14 con l'indicizzazione di tutti riflessi (a); spettro di polveri della sola fase cristallina del campione tal quale (b), del campione cristallizzato dal fuso all'aria (c) e del campione cristallizzato dal fuso isotermicamente (d).

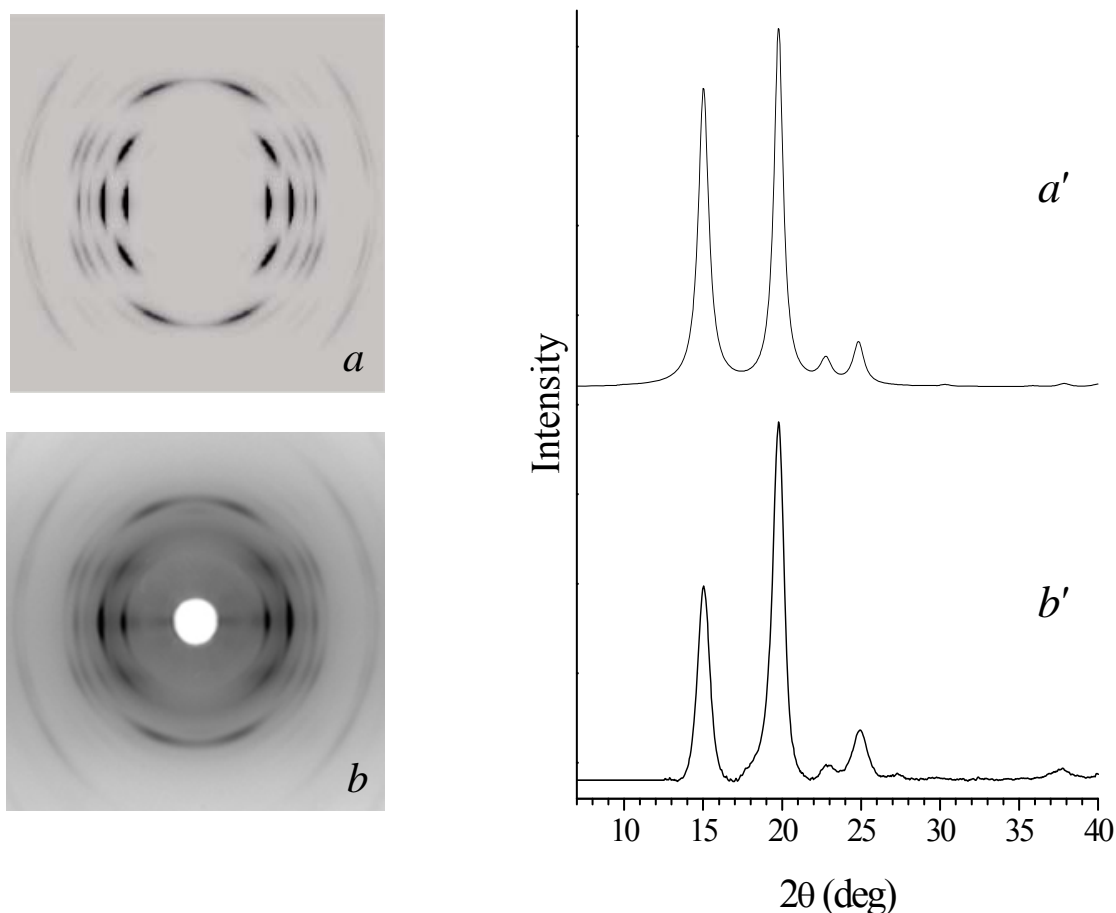


Figura 4.27. Immagine di diffrazione di raggi X di fibre calcolato per il modello raffinato della struttura cristallina di icisPED14 (*a*) e relativo profilo equatoriale (*a'*); immagine di diffrazione di raggi X del campione icisPED14 (*b*) e relativo profilo equatoriale (*b'*).

Tabella 4.9. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena del icisPED14 impacchettata nel cristallo proposto in confronto con quelli della catena isolata (tabella 4.7).

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Catena nel cristallo	128.1°	128.6°	108.8°	111.0°	-113.2°	173.3°	120.6°	-66.0°
Catena isolata	127.6°	128.1°	108.6°	111.0°	-112.3°	174.9°	118.4°	-63.1°

La tabella 4.10 mostra il confronto tra i valori osservati e calcolati degli angoli di diffrazione 2θ e delle intensità dei riflessi nello spettro di fibra, insieme con gli indici dei riflessi osservati. Le intensità dei riflessi osservati sono stati stimati visivamente.

Tabella 4.10. Confronto tra i valori osservati e calcolati degli angoli di diffrazione 2θ ($2\theta_o$ e $2\theta_c$ rispettivamente) e delle intensità dei riflessi nello spettro di fibra (I_o e I_c); sono indicati gli indici hkl dei riflessi osservati.

hkl	$2\theta_c$	$2\theta_o$	I_c	$I_o^a)$
110	15.0	15.0	99.3	vs
200	19.8	19.8	100	vvs
020	22.7	22.8	5.4	w
120	24.8	24.9	15.2	m
320	37.9	37.8	1.2	vvw
101 011	14.7 15.8	~ 15	9.0 7.1	m
111	18.6	18.2	79.2	s
201	22.6	22.1	16.9	m
021 211	25.3 25.4	25.0	5.8 33.5	m
121	27.2	26.8	23.3	m
031	36.2	36.3	5.9	w
131	37.6	37.4	8.8	mw
102	24.1	24.0	41.0	s
112	26.7	26.7	6.3	w
202	29.7	29.8	2.4	vw
302	37.4	37.7	10.7	m

a) Le intensità osservate sono state stimate visivamente: vvs = molto molto forte, vs = molto forte, s = forte, m = medium, w = debole, vw = molto debole e vvw = molto molto debole.

Dalla figura 4.26 si può osservare un buon accordo tra lo spettro calcolato e quelli sperimentali in termini di posizione e di intensità di riflessi. Tutti i riflessi calcolati sono osservati negli sperimentali. Gli indici di disaccordo R calcolati per il campione tal quale, quello cristallizzato non isotermicamente all'aria e quello cristallizzato isotermicamente risultano essere del 14%, 21% e 13%, rispettivamente. Anche il confronto tra le immagini di diffrazione di fibra calcolato e sperimentale sono buoni (figura 4.27). L'unica discrepanza la si può notare sui riflessi di strato, che appaiono più intensi nell'immagine di diffrazione del calcolato (figura 4.27 a). In realtà la fibra la si è

ottenuta per stiro di un campione cristallizzato non isotermicamente dal fuso. Come già accennato, cristallizzando non isotermicamente il polimero si può avere la formazione di cristalli più piccoli e un maggiore disordine strutturale causato dall'alta velocità di cristallizzazione. La presenza del disordine nella struttura cristallina può essere anche vista nell'immagine di diffrazione di raggi X di fibre, in particolare si può osservare nella figura 4.27 *b* la presenza di riflessi diffusi sugli strati, che indicano un disordine che è principalmente lungo l'asse *c*. È importante notare che il gruppo spaziale $P2_12_12_1$ impone alle catene la stessa chiralità. È probabile che il disordine strutturale potrebbe essere dovuto anche alla presenza di catene di chiralità opposta negli stessi domini cristallini.

Nella tabella 4.11 sono riportate le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica.

Tabella 4.11. Valori delle coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica in una struttura cristallina di icisPED14.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C (1)	.766	.067	.943
C (2)	.632	.099	.053
C (3)	.628	.111	.218
C (4)	.756	.096	.339
C (5)	.762	.258	.447
C (6)	.801	.420	.351

4.3.3 Conclusioni

Il ruolo della meccanica molecolare è stato molto importante in questo lavoro perché esso ha previsto un modello strutturale dell'icisPED14 che ha mostrato un ottimo accordo con i dati sperimentali derivanti dalla diffrazione dei raggi X. Mappe di energia conformazionale sono state calcolate utilizzando una molecola modello che contenesse tutte le interazioni significative della catena polimerica. I parametri conformazionali della catena isolata e del conformero della molecola modello a più bassa energia sono

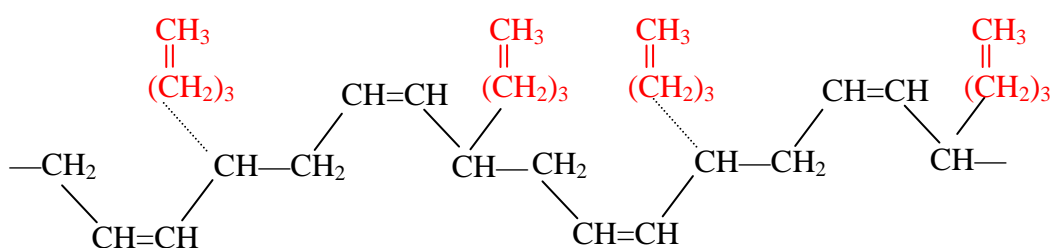
molto simili tra loro a dimostrazione del fatto che le interazioni significative nella catena polimerica dell'icisPED14 sono dovute essenzialmente alle interazioni degli atomi appartenenti all'unità monomerica e non ai gruppi etilici laterali, sebbene questi ultimi siano ingombranti. Comunque le conformazioni della catena nel cristallo sono leggermente differenti rispetto alle conformazioni della catena isolata. Questo effetto è dovuto alle interazioni che sorgono dall'impacchettamento delle catene. La previsione della struttura è stata possibile anche grazie alla disponibilità dei vari modelli calcolati con i diversi gruppi spaziali considerati.

Il migliore accordo con i dati sperimentali prevede per l'icisPED14 una struttura cristallina caratterizzata da catene elicoidali **s(2/1)** impacchettate in una cella ortorombica di dimensioni $a = 8.98 \text{ \AA}$, $b = 7.82 \text{ \AA}$, $c = 8.10 \text{ \AA}$ nel gruppo spaziale $P2_12_12_1$.¹⁰

Inoltre è stato osservato che il polimero cristallizzato isotermicamente dal fuso presenta un grado di ordine strutturale maggiore rispetto al campione cristallizzato velocemente.

4.4 *cis*-1,4-poli(1,3-octadiene) isotattico [icisPOD14]

Il campione di *cis*-1,4-poli(1,3-octadiene) isotattico [icisPOD14] da noi studiato è stato sintetizzato in eptano a -30°C con un sistema ternario a base di neodimio, ed in particolare il $\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(\text{iBu})_3$. Partendo da una miscela di isomeri *E* e *Z* del 1,3-octadiene tale sistema catalitico consente una polimerizzazione di tipo *cis*-1,4 del solo isomero *E* ed il polimero derivante è altamente isotattico. Nello schema 12 è riportata una porzione di catena del icisPOD14 comprendente quattro unità monomeriche. Questo polimero differisce dal *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene) per la sostituzione di un atomo di idrogeno con gruppo butilico (in rosso).



Schema 12

4.4.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Diffrazione dei raggi X e Analisi DSC

Ad oggi in letteratura non è riportata alcuna sintesi né alcuno studio sul icisPOD14.

L'analisi NMR del campione studiato mostra un polimero completamente isotattico e una percentuale di unità di tipo *cis*-1,4 del 92%. Una caratterizzazione effettuata tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC ha mostrato che il icisPOD14 così come ottenuto da polimerizzazione non cristallizza. Infatti, lo spettro di diffrazione dei raggi X di polvere del campione tal quale (figura 4.28) mostra un profilo amorfo indice di un completo disordine strutturale. L'analisi DSC mostrata in figura 4.29 presenta nel termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale (termogramma *a*) un'endoterma di fusione molto slargata compresa tra 100°C e 130°C , ma nessuna accenno di cristallizzazione è presente nel raffreddamento del campione fuso né tantomeno nel riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso (termogrammi *b* e *c*). È in corso un costante monitoraggio del campione fuso e cristallizzato a temperatura ambiente mediante diffrazione dei raggi X per valutare se tale polimero cristallizzi nel tempo. In figura 4.30 è riportato un confronto tra il profilo di diffrazione di raggi X di

polveri del campione tal quale con quello di un campione fuso e cristallizzato per 3 mesi a temperatura ambiente. Si può osservare che i profili di diffrazione risultano ancora amorfi.

Sono state inoltre effettuate ricotture a 90°C per diversi tempi, ma nessuno di questi trattamenti sembra facilitare la cristallizzazione dell'icisPOD14 (figura 4.31).

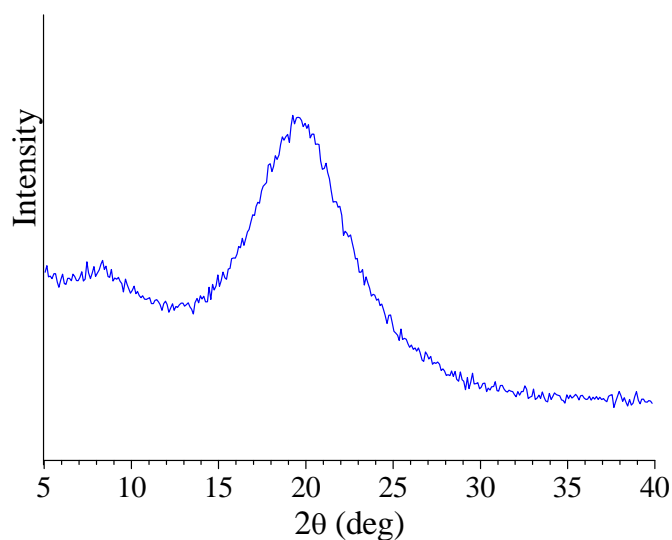


Figura 4.28. Profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di icisPOD14.

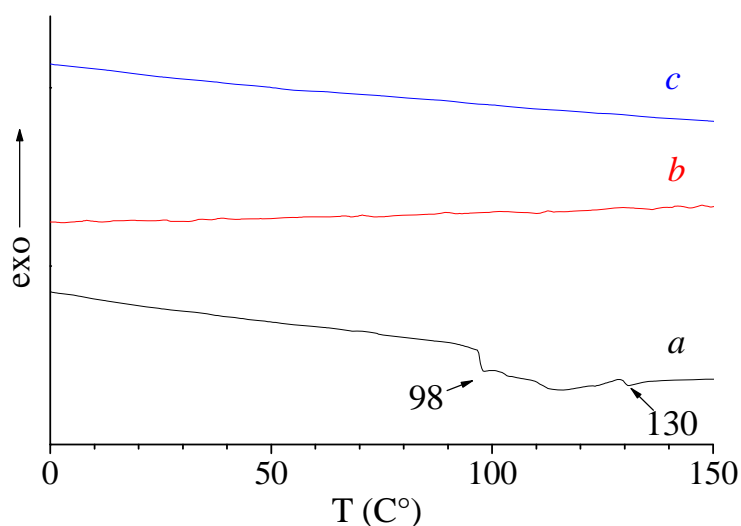


Figura 4.29. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione icisPOD14 tal quale. a) curva di riscaldamento del campione tal quale; b) curva di raffreddamento del campione fuso; c) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

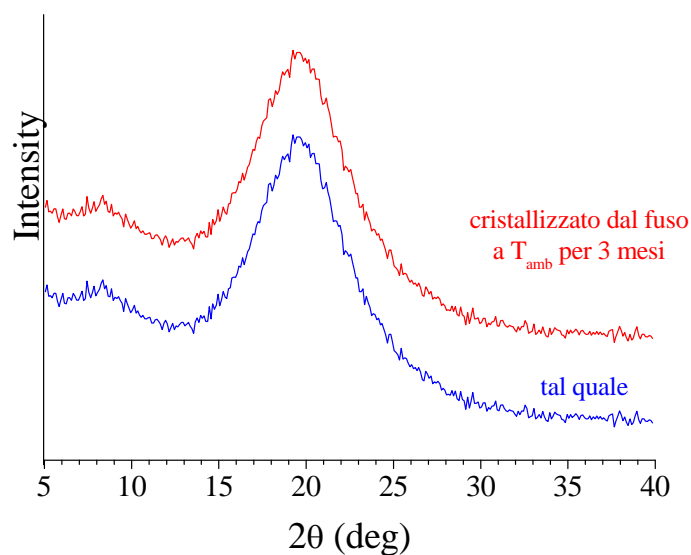


Figura 4.30. Confronto del profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di icisPOD14 con quello relativo al campione fuso e cristallizzato a temperatura ambiente per 3 mesi.

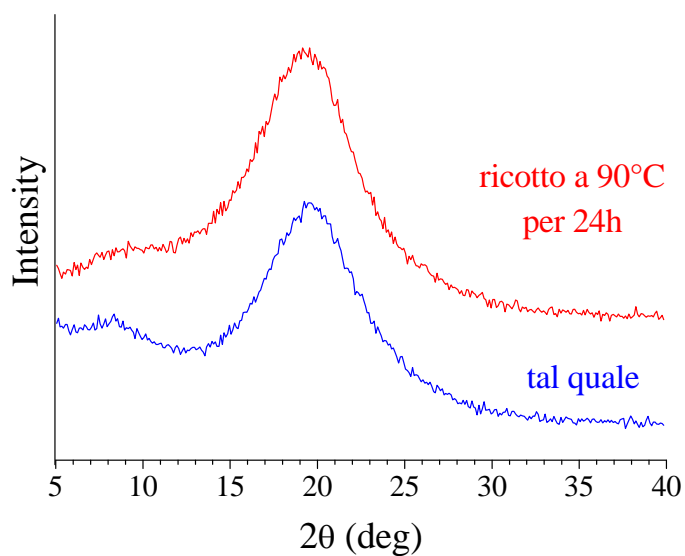


Figura 4.31. Confronto del profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di icisPOD14 con quello relativo al campione ricotto a 90°C per 24 ore.

Un ulteriore tentativo è stato effettuato stirando fino ad una deformazione del 70% circa l'icisPOD14 tal quale sperando in una cristallizzazione indotta dallo stiro. Nella figura 4.32 è riportata l'immagine di diffrazione dei raggi X del polimero stirato (a) ed

il relativo profilo equatoriale (*b*), dalla quale si può osservare che neanche lo stiro ha indotto la cristallizzazione del icisPOD14.

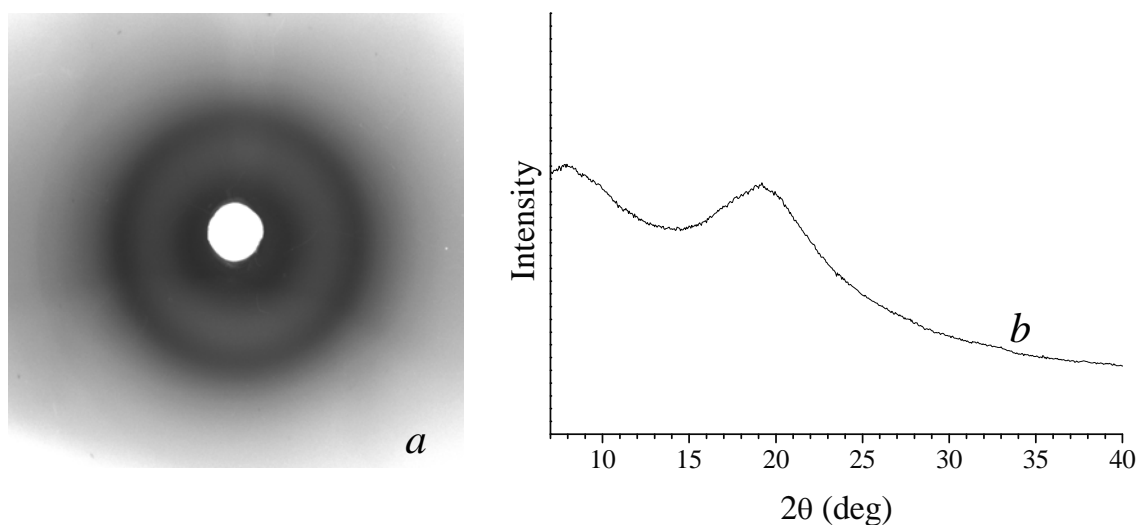
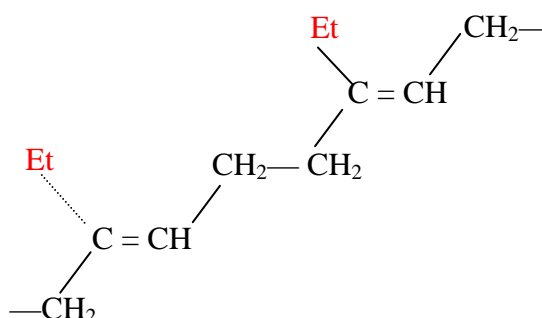


Figura 4.32. Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione tal quale di icisPOD14 stirato al 70% (*a*) e relativo profilo equatoriale (*b*).

Probabilmente, la presenza di un gruppo laterale molto ingombrante, ha un effetto destabilizzante sull'impacchettamento delle catene, effetto che non permette la cristallizzazione del icisPOD14 o che comunque la rallenta notevolmente. Inoltre, potrebbero concorrere anche difetti di tipo configurazionali o costituzionali, che come accennato nel primo capitolo, giocano un ruolo fondamentale sulla cristallizzazione dei polimeri.

4.5 Il *trans*-1,4-poli(2-etil-1,3-butadiene) [transP2EtBD14]

Il campione di *trans*-1,4-poli(2-etil-1,3butadiene) [transP2EtBD14] da noi studiato è stato sintetizzato a -60°C con un sistema catalitico a base di vanadio, ed il particolare il $\text{V}(\text{acac})_3$ e il MAO come cocatalizzatore. Il monomero di partenza è il 2-etil-1,3-butadiene. Nello schema 13 è riportata una porzione di catena del transP2EtBD14 comprendente due unità monomeriche. Questo polimero differisce dal *trans*-1,4-poli(1,3-butadiene) per la sostituzione di un atomo di idrogeno con gruppo etilico (in rosso).



Schema 13

4.5.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Diffrazione dei raggi X e Analisi DSC

Ad oggi in letteratura non è riportata alcuna sintesi né alcuno studio sul transP2EtBD14.

L'analisi NMR del campione studiato mostra la presenza solamente di unità di tipo *trans*-1,4. Una caratterizzazione effettuata tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC ha mostrato che il transP2EtBD14 tal quale non cristallizza. Infatti, lo spettro di diffrazione dei raggi X di polvere del campione tal quale (figura 4.33) mostra un profilo amorfo indice di un completo disordine strutturale. Nella figura 4.34 sono riportati i diagrammi DSC del transP2EtBD14. In particolare è riportato il termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale fino ad una temperatura sufficientemente superiore a quella di fusione (*a*), quello relativo al raffreddamento del campione fuso (*b*) e quello del riscaldamento del campione raffreddato dal fuso (*c*). L'analisi DSC presenta nel termogramma relativo al riscaldamento del campione tal quale (termogramma *a*) delle endoterme molto slargate con un minimo posizionato a 190°C .

Nessuno accenno di cristallizzazione è presente nel raffreddamento del campione fuso né tantomeno nel riscaldamento del campione raffreddato dal fuso (termogrammi *b* e *c*).

Sono state inoltre effettuati trattamenti di ricottura a 90°C e a 130°C per diversi tempi, ma nessuno di questi sembra facilitare la cristallizzazione del transP2EtBD14 (figura 4.35).

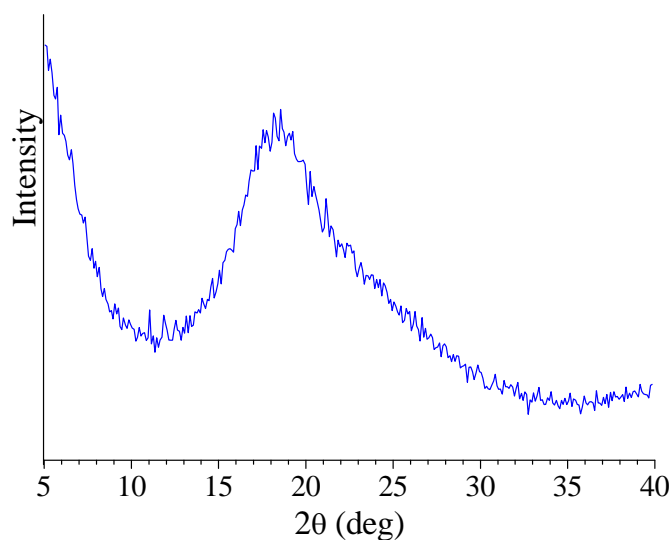


Figura 4.33. Profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di transP2EtBD14.

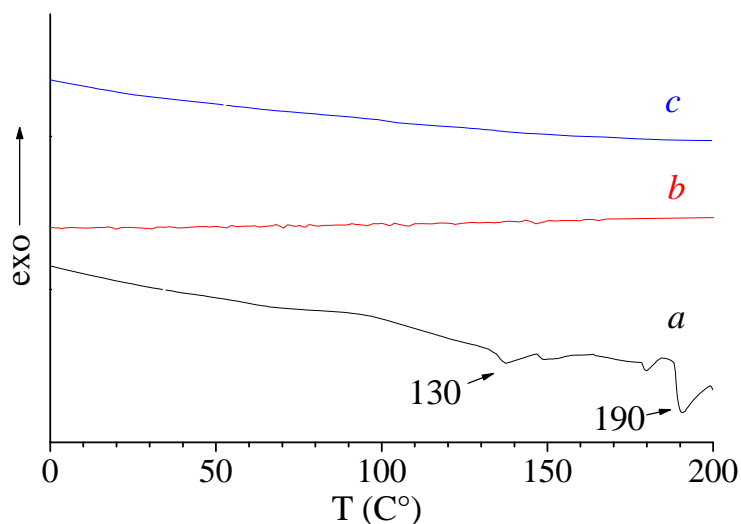


Figura 4.34. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione transP2EtBD14 tal quale. a) curva di riscaldamento del campione tal quale; b) curva di raffreddamento del campione fuso; c) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

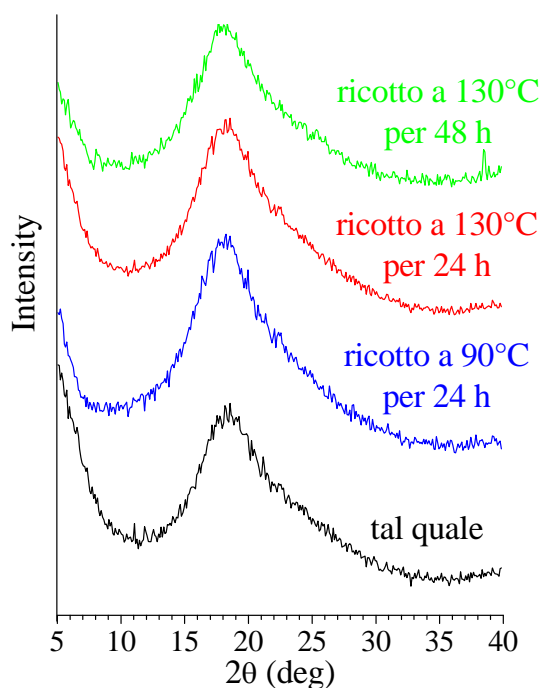


Figura 4.35. Confronto del profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale di transP2EtBD14 con quello relativo al campione ricotto a 90°C e 130°C per 24 ore, e a 130°C per 48h.

Probabilmente, la presenza di un gruppo laterale molto ingombrante, ha un effetto destabilizzante sull'impacchettamento delle catene, effetto che non permette la cristallizzazione del transP2EtBD14 o che comunque la rallenta notevolmente. Inoltre, potrebbero concorrere anche difetti di tipo configurazionali o costituzionali, che come accennato nel primo capitolo, giocano un ruolo fondamentale sulla cristallizzazione dei polimeri.

4.6 Differenze strutturali fra diversi polidieni

Alla luce di quanto studiato sui polidieni, è stato effettuato un confronto tra la struttura cristallina del icisPED14 da noi determinata¹⁰ con la struttura cristallina del *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) isotattico [icisPPD14].²⁰⁻²³ I due polimeri si differenziano tra loro per un diverso gruppo laterale nella stessa posizione nell'unità monomerica. In particolare, riferendoci alla figura 4.36, si può osservare che il gruppo metilico del icisPPD14 colorato in rosso (A) è sostituito formalmente nel icisPED14 da un gruppo etilico, anche esso colorato in rosso (B). Entrambi i polimeri presentano catene in conformazione elicoidali di tipo **s(2/1)** impacchettate in una cella ortorombica nel gruppo spaziale $P2_12_12_1$.^{10, 20-23} I valori degli assi della cella elementare dei due polimeri sono riportati in tabella 4.12.

Tabella 4.12. Valori degli assi della cella elementare dei polimeri indicati

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
icisPPD14	9.49	6.07	8.17
icisPED14	8.98	7.82	8.10

I valori degli assi c sono molto simili in quanto nelle catene estese di questi polimeri, i gruppi laterali adiacenti sono così distanti tra loro che la sostituzione di un gruppo etilico con uno metilico non implica interazioni repulsive. Al contrario il valore dell'asse b dell'icisPED14 è significativamente più grande di quello dell'icisPPD14. La causa di ciò può essere spiegata considerando il maggiore ingombro sterico del gruppo etilico rispetto al metile e le conseguenziali interazioni intermolecolari repulsive che si vengono a creare lungo la direzione b . Inoltre, si può osservare dalla figura 4.36 (B) che nel icisPED14 le catene sono disposte in filari in maniera quasi parallela e questo esige un ulteriore allargamento dell'asse b della cella elementare. Parallelamente, l'allineamento delle catene lungo b consente un maggiore impacchettamento delle stesse con un conseguenziale restringimento dell'asse a della cella elementare.

Estendendo il confronto al icisPOD14 visto nel paragrafo 4.4, si può dire che la sostituzione del gruppo metilico colorato di rosso nel icisPPD14 (figura 4.36 A) con un butile impedisce completamente la cristallizzazione a causa del notevole ingombro sterico del gruppo laterale. Sarebbe interessante studiare un polimero con un gruppo alchilico meno ingombrante, ad esempio un gruppo propile (ad esempio un 1,4-poli(1,3-

eptadiene) isotattico), per vedere fino a che punto la cristallizzazione è impedita o se comunque è influenzata.

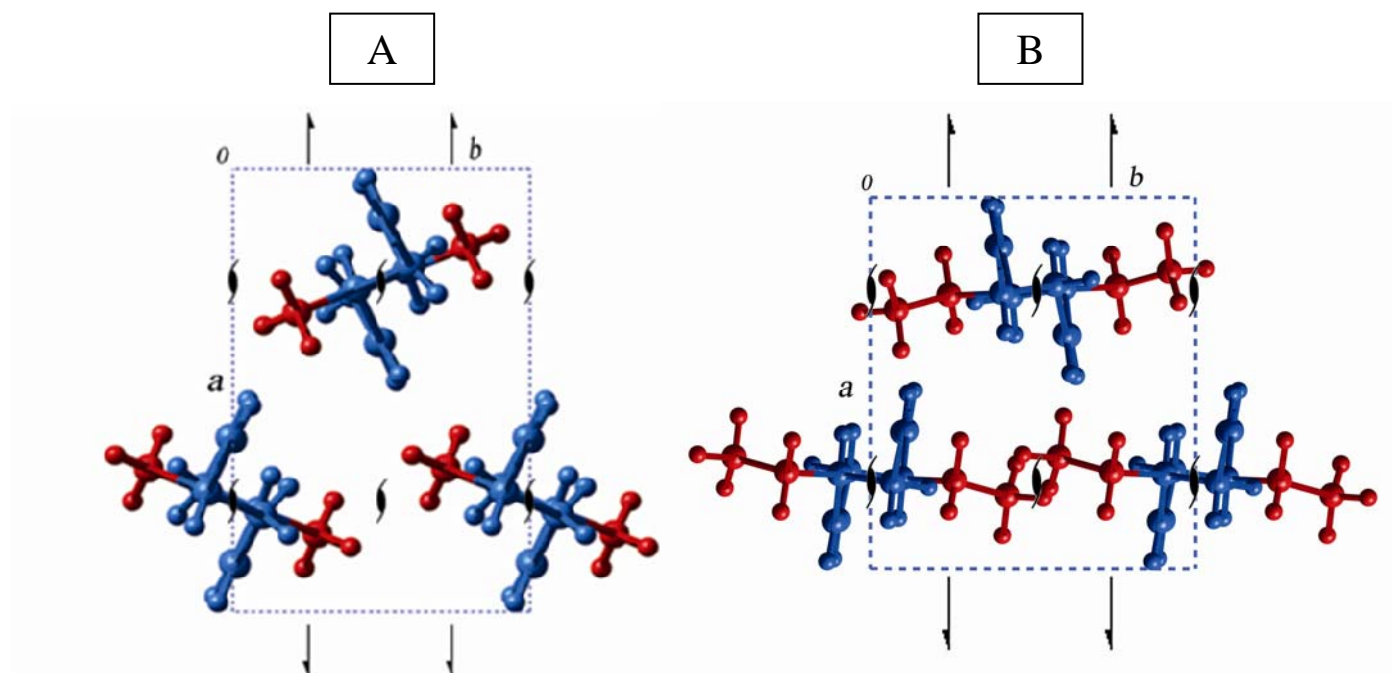


Figura 4.36. Proiezione lungo l'asse c delle strutture cristalline del A) icisPPD14 ($a = 9.49$ Å, $b = 6.07$ Å, $c = 8.17$ Å); B) del icisPED14 ($a = 8.98$ Å, $b = 7.82$ Å, $c = 8.10$ Å). Sono riportati i principali elementi di simmetria.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. P. Corradini, In *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. 3. Ketley, A. D. (Ed.) Marcel Dekker, New York, 1968, p. 1.
2. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Gazz. Chim. Ital.*, **1986**, 116, 323.
3. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, 8, 15.
4. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.*, **1981**, 17, 1217.
5. C. De Rosa, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Polymer*, **1985**, 26, 2039.
6. IUPAC Commission on Macromolecules Nomenclature, *Pure Appl. Chem.*, **1979**, 51, 1101; **1981**, 53, 733.
7. R. Napolitano, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 2435.
8. G. Ricci, C. Italia, C. Cominati, L. Porri, *Polym. Commun.*, **1991**, 32, 514.
9. S. Rastogi, M. Newman, A. Keller, *Nature*, **1991**, 353, 55; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1993**, 31, 125.
10. B. Pirozzi, R. Napolitano, G. Giusto, G. Ricci, *Macromol. Chem. And Phy*, **2008**, 209, 1012.
11. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, G. Allegra, *Makromol Chem.*, **1962**, 51, 229.
12. F. Cabassi, W. Porzio, G. Ricci, S. Bruckner, S.V. Meille, L. Porri, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 2135-2143.
13. S. Bruckner, S.V. Meille, W. Porzio, G. Ricci, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 2145-2152.
14. L. Porri, G. Ricci, N. Shubin, *Macromol. Symp.*, **1998**, 128, 53-61.
15. L. Porri, A. Giarrusso, N. Shubin, Z. Lu, G. Ricci, *Polymer Preprints*, **1998**, 39, 214-215. 215th ACS Meeting, Dallas (USA), 29 marzo-2 Aprile.
16. D. R. Ferro, S. Brückner, S. V. Meille, M. Ragazzi, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1156.
17. H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 702, 7338.
18. T. Hahn, Ed. *International Tables for Crystallography*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **2002**.
19. G. Ricci, L. Zetta, S. V. Meille, *Gazz. Chim. Ital.*, **1996**, 126, 401.
20. G. Natta, L. Porri, G. Stoppa, G. Allegra, F. Ciampelli, *J. Polym. Sci. Part B*, **1963**, 1, 67.
21. R. Napolitano, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 355.

22. B. Purevsuren, G. Allegra, S. V. Meille, A. Farina, L. Porri, G. Ricci, *Polymer J.*, **1998**, *30*, 431.
23. R. Napolitano, *Macromol Theory Simul.*, **2006**, *15*, 614.

Conclusioni

Durante il presente dottorato di ricerca sono state studiate le strutture cristalline di polimeri stereoregolari derivanti dalla polimerizzazione di monomeri dienici, quali il butadiene e i suoi derivati alchil sostituiti, che hanno caratteristiche tipiche dei materiali termoplastici e/o elastomerici. In particolare tale studio è stato rivolto alla comprensione dell'influenza della sostituzione di uno o più atomi di idrogeno del 1,3-butadiene con gruppi alchilici sulla struttura cristallina e sul polimorfismo. La presenza di un gruppo alchilico in sostituzione di un atomo di idrogeno può avere sia un'influenza destabilizzante su alcune conformazioni compatibili con lo stato cristallino fino a renderle inaccessibili, che un effetto sul modo di impacchettamento delle catene.

Tale studio è stato condotto utilizzando le tecniche di diffrazione dei raggi X e tecniche teoriche della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e dell'energia di impacchettamento.

Nella prima parte della tesi è riportato lo studio effettuato sulle poliolefine, ovvero polimeri derivanti da un'addizione di tipo 1,2 di monomeri 1,3 dienici, mentre nella seconda parte è riportato lo studio effettuato sui polidieni, ovvero polimeri derivanti da un'addizione di tipo 1,4 di monomeri dienici.

Le poliolefine studiate sono il sPBD12, sEP3MPD12, sZPPD12 e sEPOD12.

Il sPBD12 è stato fino ad oggi molto studiato grazie al suo grande interesse industriale. Sono note la struttura, le proprietà meccaniche, termiche ed ottiche. In questo progetto abbiamo focalizzato la nostra attenzione sulla possibilità dell'esistenza di una struttura cristallina del sPBD12 diversa da quella nota e sullo studio di fold con rientro adiacente. L'ipotesi dell'esistenza di una forma diversa da quella nota del sPBD12 è nata dall'analisi dei calcoli di energia conformazionale condotti sulla catena isolata, i quali oltre al minimo energetico assoluto corrispondente ad una conformazione *trans*-planare e caratteristica della struttura nota, presentano anche un minimo ad energia leggermente più elevata corrispondente ad una conformazione elicoidale. Sono state effettuate cristallizzazioni da soluzione con solventi e condizioni diverse utilizzando campioni con diversa stereoregolarità, e stiri di film ottenuti da casting con xilene e toluene. In nessun caso

abbiamo ottenuto una struttura cristallina del sPBD12 con catene in conformazione elicoidali.

Lo studio dei folds del sPBD12, in particolare folds con rientro adiacente, è stato effettuato mediante la meccanica molecolare. In questo studio sono state considerate non solo le interazioni degli atomi della catena ripiegata, ma anche quelle degli atomi dei folds circostanti e quelli appartenenti al cristallo. Tale studio ci ha permesso di definire, sulla base di considerazioni energetiche, che la crescita del cristallo avviene preferibilmente lungo la direzione 100 e che i folds costituiti da quattro unità monomeriche sono energeticamente favoriti. Il lavoro di fold calcolato dai nostri modelli è risultato in ottimo accordo con quello ricavato da dati sperimentali, ed in particolare, da cinetiche di cristallizzazione riportate in letteratura.

Del sEP3MPD12 è stata determinata la struttura cristallina grazie all'uso congiunto della meccanica molecolare e della diffrazione dei raggi X. Calcoli di energia conformazionale sulla catena nello stato cristallino mostrano, analogamente al sPBD12, due minimi energetici, il più basso dei quali corrisponde ad una conformazione *trans*-planare. Sono stati considerati tutti i gruppi spaziali compatibili con le simmetrie della catena, quali il Pmc_2 , $Pnc2$, $Pccm$ e $Pcam$. Sono state effettuate minimizzazioni dell'energia interna del cristallo del sEP3MPD12 in ciascun gruppo spaziale considerato, in funzione dei parametri conformazionali delle catene e delle loro posizioni relative, degli assi a e b della cella elementare e sotto il vincolo dell'asse c sperimentale calcolato da un'immagine di diffrazione di un campione in morfologia fibrosa. Il migliore accordo con i dati sperimentali si è ottenuto con una struttura cristallina che prevede catene in conformazione *trans*-planare impacchettate in una cella ortorombica di dimensioni $a = 15.4 \text{ \AA}$, $b = 7.45 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$ in un gruppo spaziale $Pcam$. Al fine di migliorare ulteriormente gli accordi fra i dati calcolati per il nostro modello e i dati sperimentali, sono stati considerati difetti di stereoregolarità, introducendo triadi meso $[mm]$ in diverse percentuali nella catena perfettamente sindiotattica. Sono stati inoltre ricavati i coefficienti di dilatazione termica degli assi a e b della cella elementare dell'sEP3MPD12 ($\lambda_a = 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$ e $\lambda_b = 3.61 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$) mediante la diffrazione dei raggi X a temperatura.

Per quanto riguarda il sZPPD12, non si è mai riusciti a sintetizzare un campione con massa molecolare sufficientemente elevata, tale da ottenere il polimero in morfologia

fibrosa e ricavare informazioni sul periodo di ripetizione della catena, che sono importanti per lo studio della struttura cristallina. Tuttavia, sulla base di analisi NMR e calcoli di meccanica molecolare Ricci et al. proposero modelli di catena che prevedevano sia una conformazione elicoidale non uniforme del tipo T_2G_2 che una conformazione $T_6G_2T_2G_2$. Con lo scopo di aumentare le masse molecolari è stato sintetizzato un copolimero random del sZPPD12 con una piccola percentuale di 1,2-poli(Z-4-metil-1,3-pentadiene) la cui struttura è nota e, analogamente al sZPPD12 prevede una conformazione delle catene del tipo $T_6G_2T_2G_2$. Si è tentato di ottenere la fibra stirando estrusi da siringa, film ottenuti da casting o film ottenuti per pressofusione, con scarsi risultati; in nessun caso il copolimero risultava orientato.

Lo studio di caratterizzazione condotto sul sEPOD12, ha evidenziato la mancata cristallizzazione di questo polimero. Molto probabilmente, la presenza di un gruppo laterale molto ingombrante ha un effetto destabilizzante sull'impacchettamento delle catene, effetto che non permette la cristallizzazione del polimero.

Alla fine dello studio sulle poliolefine è stato effettuato un confronto tra le strutture cristalline da noi studiate con altre note in letteratura. In particolare sono state confrontate le strutture cristalline del sPBD12, 1,2-poli(E-1,3-pentadiene) sindiotattico, 3,4-poli(3-metil-1,3-butadiene) sindiotattico e sEP3MPD12. Tutti questi polimeri cristallizzano nello stesso gruppo spaziale con catene in conformazione *trans* planare impacchettate in celle ortorombiche. Tale studio ci ha permesso di capire che la sostituzione di gruppi alchilici influenza soprattutto le dimensioni della cella elementare, dimensioni dettate dall'ingombro sterico dei gruppi laterali, dalle conseguenti interazioni repulsive intermolecolari che si vengono a creare e dall'impacchettamento delle catene. Estendendo il confronto al sEPOD12, si può dire che l'introduzione di un atomo di idrogeno del sPBD12 con un butile impedisce completamente la cristallizzazione a causa del notevole ingombro sterico del gruppo laterale.

Per quanto riguarda i polidieni sono studiati il scisPPD14, scisP2MPD14, icisPED14, icisPOD14 e il transP2EtBD14.

Per quanto riguarda i polidieni sindiotattici (scisPPD14 e scisP2MPD14), non è stato possibile determinare le strutture cristalline. Questo perché non si è mai riusciti a sintetizzare campioni con masse molecolari sufficientemente elevate da ottenere fibre

orientate, importanti per lo studio della struttura cristallina. In particolare per il scisPPD14 si è tentato di ottenere un'immagine di diffrazione di una fibra stirando il campione con un sistema dinamometrico direttamente sotto una sorgente di luce di sincrotrone a -20°C, -40°C e -60°C. Tale sistema, grazie alla elevata energia della luce di sincrotrone, permetteva di analizzare in tempo reale le variazioni strutturali che avvenivano durante la deformazione. In tutte le prove effettuate il scisPPD14 risultava sempre disorientato fino alla rottura. Per il scisP2MPD14, invece, sono stati effettuati calcoli di energia conformazionale sulla catena, che hanno evidenziato due minimi energetici, il più basso dei quali corrispondente ad una conformazione avente parametri interni simili a quelli di una catena polimerica con conformazione tc .

Del icisPED14, è stata determinata la struttura cristallina. Lo studio strutturale è stato affrontato mediante l'uso congiunto della meccanica molecolare, utilizzando Compass come campo di forza, e della diffrazione dei raggi X. Le mappe di energia conformazionale hanno evidenziato la presenza di due minimi energetici, il più basso dei quali corrispondente ad una conformazione elicoidale di tipo $s(2/1)$. Successivamente sono state effettuate minimizzazioni dell'energia sulla catena isolata sotto il vincolo dell'asse c sperimentale ($c = 8.10\text{\AA}$) calcolato da un'immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra. Inoltre, dal profilo equatoriale di quest'ultima è stato possibile indicizzare diverse celle monocline ed ortorombiche. Sono stati analizzati tutti i gruppi spaziali monoclini ed ortorombici aventi due catene per cella elementare e come elemento di simmetria il solo asse 2_1 . Sono state effettuate minimizzazioni dell'energia in funzione dei parametri interni delle catene e delle loro posizioni relative, sotto il vincolo dei parametri sperimentali della cella (a , b , c e γ). Il migliore risultato, sia da un punto di vista energetico sia per il confronto tra gli spettri sperimentali e calcolati, si è ottenuto con una struttura cristallina caratterizzata da catene con simmetria 2_1 impaccettate in una cella elementare ortorombica di dimensioni $a = 9.0\text{\AA}$ $b = 7.8\text{\AA}$ e $c = 8.10\text{\AA}$ e gruppo spaziale $P2_12_12_1$.

Lo studio di caratterizzazione condotto sugli ultimi polidieni studiati (icisPOD14 e transP2EtBD14), ha evidenziato la mancata cristallizzazione di questi polimeri. Molto probabilmente, la presenza di un gruppo laterale molto ingombrante ha un effetto destabilizzante sull'impacchettamento delle catene, effetto che non permette la loro cristallizzazione.

Dei polidieni studiati è stata completata solo la struttura cristallina del icisPED14. Essa è stata confrontata con il *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) isotattico [icisPPD14] riportato in letteratura. L'icisPED14 si differenzia dal icisPPD14 per la presenza nel gruppo laterale di un etile al posto del metile. Entrambi i polimeri cristallizzano nello stesso gruppo spaziale ($P2_12_12_1$) con catene in conformazione elicoidale $s(2/1)$ impacchettate in celle ortorombiche. I valori degli assi c delle celle dei due polimeri sono molto simili, mentre il più alto valore di b dell'icisPED14 è dovuto sia al maggiore ingombro del gruppo laterale che all'allineamento delle catene in filari lungo b . I filari, essendo disposti in questa struttura quasi parallelamente, possono bene impacchettarsi per cui per questo polimero l'asse a risulta leggermente più corto rispetto a quello dell'icisPPD14. Estendendo il confronto al icisPPD14, si può dire che la sostituzione del metile del icisPPD1,4 con il gruppo butilico impedisce completamente la cristallizzazione a causa del notevole ingombro sterico del gruppo laterale.

Concludendo, possiamo affermare che la meccanica molecolare ha avuto un ruolo fondamentale in questo progetto di dottorato. La sua importanza acquista valore anche grazie alla disponibilità di diverse funzioni di potenziale utilizzate nelle minimizzazioni energetiche sia nello studio conformazionale delle catene isolate che nell'analisi di impacchettamento. Grazie ad essa è stato possibile studiare modelli di folds con rientro adiacente per il sPBD12 e calcolare le energie in gioco, che sono risultate in ottimo accordo con i dati sperimentali.

La meccanica molecolare, inoltre, unitamente alla diffrazione dei raggi X, ci ha permesso di determinare la struttura cristallina del icisPED14 e del sEP3MPD12. Questo è stato possibile anche grazie ad opportune assunzioni di simmetria basate su analogie con polimeri aventi simile costituzione e configurazione.

Sempre la meccanica molecolare ci ha permesso di studiare l'influenza che ha la sostituzione di uno o più atomi di idrogeno del 1,3-butadiene con gruppi alchilici. Tale studio ci ha permesso di capire che gruppi alchilici poco ingombranti provoca generalmente, sia nelle poliolefine che nei polidieni, variazioni delle dimensioni delle celle elementari lasciando inalterate le conformazioni delle catene e i gruppi spaziali. Contrariamente gruppi alchilici molto ingombranti hanno un'influenza destabilizzante sulla

conformazione della catena e sul suo impacchettamento, impedendo completamente la cristallizzazione.